

**Justus-Liebig-Universität Gießen**

Fachbereich 08 (Biologie und Chemie)  
Institut für Physikalische Chemie  
AG Prof. Dr. Bernd M. Smarsly  
AG Prof. Dr. Herbert Over

---

**Strukturelle Untersuchung des  $\kappa$ -Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>8</sub> und seiner  
Aktivität als *Deacon*-Katalysator**

**Structural investigation of  $\kappa$ -Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>8</sub> and its activity  
as *Deacon* catalyst**

---

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

*Dr. rer. nat.*

Doctor rerum naturalium



eingereicht von

**Sven Urban, M. Sc.**

geboren am 14.11.1986 in Altdöbern

Gießen, November 2017

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von April 2013 bis November 2017 am Institut für physikalische Chemie an der Justus-Liebig-Universität Gießen unter der Anleitung von Prof. Dr. Bernd M. Smarsly und Prof. Dr. Herbert Over innerhalb ihrer Arbeitsgruppen angefertigt.

Abgabedatum: 28.11.2017  
Betreuer: Prof. Dr. Bernd M. Smarsly  
Erstgutachter: Prof. Dr. Bernd M. Smarsly  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Herbert Over

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen herzlich bedanken, die mir die Anfertigung der Dissertation ermöglicht, mich dabei begleitet oder in jeglicher Art und Weise in der Promotionszeit unterstützt haben.

Zuallererst darf ich Prof. Dr. Bernd M. Smarsly und Prof. Dr. Herbert Over nennen. Sie gaben mir mit diesem Promotionsprojekt eine äußerst spannende Fragestellung und die Möglichkeit, diese sehr umfangreich mit den Ressourcen zweier Arbeitsgruppen zu bearbeiten. Der freundliche Umgang und die Tatsache, dass beide Betreuer stets ein offenes Ohr und eine offene Tür hatten, ermöglichte mir ein angenehmes Arbeitsklima mit viel Rückkopplung.

Meinen Kollegen aus meinem Projekt möchte ich für die tolle Zusammenarbeit danken. Maren Möller, Dr. Nikolay Tarabanko, Chenwei Li, Prof. Dr. Igor Djerdj, Dr. Limei Klar und Rüdiger Ellinghaus haben mich im Labor unterstützt, bei Messungen geholfen oder sie für mich durchgeführt oder selbige ausgewertet. Sie halfen mir bei der Interpretation vieler Experimente.

Ohne die Gerätschaften der Arbeitsgruppe Prof. Dr. Janek hätte ich weder einen Stellplatz für meinen Ofen mit passenden Gasanschlüssen gehabt noch Bilder mit dem Rasterelektronenmikroskop machen oder meine Proben mit der Röntgendiffraktion untersuchen können. Hierfür einen herzlichen Dank an die Arbeitsgruppe und Verantwortlichen für die Großgeräte.

Ein großer Dank geht auch an die Kollegen aus den beiden Arbeitsgruppen AG Prof. Dr. Over und AG Prof. Dr. Smarsly, die stets hilfsbereit und offen für Diskussionen waren. Vielen Dank auch für die CO-Oxidationsmessungen an Omeir Khalid und Hava Camuka. Meine Studenten haben mir viele wichtige Informationen über die  $\kappa$ -Phase geliefert, die mir geholfen haben, diese Dissertation zu verfassen. Vielen Dank dafür an Adina Frank, David Specht, Pascal Cop, Massimiliano Prior und Paul Till!

Auch die Korrekturleser meiner Arbeit mögen nicht unerwähnt bleiben. Vielen Dank dafür an Iman Sohrabnejad Eskan, Marvin Gusen, Marco Fernschild und Stephanie Böttcher.

Nicht weniger sei meinen Freunden und meiner Familie gedankt, die während des Studiums hinter mir standen, mich unterstützten oder mich sogar dabei begleiteten. Als letztes und trotzdem am meisten möchte ich meiner Freundin Leonie danken. Sie hat immer zu mir gehalten und mich stets unterstützt. Ich danke dir ganz herzlich dafür, mein Schatz!

# Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Ich stimme einer evtl. Überprüfung meiner Dissertation durch eine Antiplagiat-Software zu. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

28.11.2017

Datum

Unterschrift



# Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation soll der Einfluss der Sauerstoffspeicherkapazität (engl.: *oxygen storage capacity*, OSC) auf die katalytische Aktivität von  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  in der heterogen katalysierten Oxidation von Chlorwasserstoff, der sogenannten *Deacon*-Reaktion und der Oxidation von Kohlenstoffmonoxid (CO) bestimmt werden. Zu diesem Zweck werden Mischoxide aus Cer und Zirkonium unterschiedlich synthetisiert, charakterisiert und als Katalysator in diesen Reaktionen genutzt.

Mittels nanostrukturierter Katalysatoren wird zunächst ermittelt, welche Zusammensetzung von  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  die größte Aktivität und die größte Stabilität in der *Deacon*-Reaktion besitzt. Die Herstellung der Proben geschieht durch Elektrospinnen, einem Verfahren zur Herstellung von Fasern mit Durchmessern von wenigen Nanometern bis zu wenigen Mikrometern aus nahezu jedem gewünschten Material. Die höchste Aktivität und auch Stabilität können im Bereich mittlerer Zusammensetzung ( $x \approx 0,5$ ) erreicht werden.

Eine spezielle Phase des  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  ist die sogenannte  $\kappa$ -Phase. Sie zeichnet sich durch sehr hohe OSC-Werte aus. Diese Dissertation untersucht den Syntheseprozess und beschreibt ihn erstmals mit umfangreichen *in-situ*-Daten. Für die Synthese ist ein Reduktionsschritt von 1500 °C unter  $\text{H}_2$ -haltiger Atmosphäre vonnöten, bevor die *pyrochlore* Phase bei 600 °C in Luft wieder oxidiert wird. Bei diesem Oxidationsschritt findet die Phasenumwandlung von der *pyrochloren* Phase zur  $\kappa$ -Phase statt. Diese Transformation ist schon bei einer Temperatur von 330 °C abgeschlossen. Die erhöhte Temperatur bis 600 °C ist jedoch zur vollständigen Oxidation des Materials nötig. Mithilfe der  $\kappa$ -Phase wird im Anschluss der Einfluss der OSC auf die *Deacon*-Reaktion und die CO-Oxidation überprüft. Die Gasphasenoxidation von Chlorwasserstoff (HCl) mit Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) zu Chlor (Cl) und Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) wird *Deacon*-Reaktion genannt. Die Aktivität der Katalysatoren für diese Reaktion ist für die getesteten Katalysatormaterialien unabhängig von den ermittelten OSC-Werten der Materialien. Im Gegensatz dazu zeigt die CO-Oxidation eine hohe Abhängigkeit von dem ermittelten OSC-Wert. Eine erhöhte OSC ermöglicht deutlich verbesserte Aktivitätswerte für diese Reaktion.



# Abstract

This dissertation analyzes the influence of the oxygen storage capacity (OSC) on the catalytic activity of  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  in the heterogeneously catalyzed oxidation of hydrogen chloride, the so-called *Deacon* reaction and the oxidation of carbon monoxide (CO). For this purpose, mixed oxides of cerium and zirconium were prepared *via* different synthesis routes, characterized and used as catalyst in the described catalytic reactions.

Using nanostructured catalysts, the most active and most stable composition of  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  in the *Deacon* reaction was determined. The synthesis of the nanostructured catalysts was accomplished by electrospinning, a versatile method for the preparation of fibrous material with diameters ranging from the low nanometer to the low micrometer range. Synthesis of this material in intermediate composition ( $x \approx 0.5$ ) results in both, the highest catalytic activity and stability.

A special phase of  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ , the  $\kappa$ -phase, exhibits extraordinarily high OSC values. This dissertation firstly analyzes the synthesis process of this phase with extensive *in-situ* data. For the synthesis, a reduction step at 1500 °C under  $\text{H}_2$ -containing atmosphere is necessary prior to a mild oxidizing step at 600 °C in air. The *in-situ* data reveal a complete phase transition to the  $\kappa$ -phase up to 330 °C while further heating to 600 °C is required for a complete oxidation of the material. Examination of the influence of the OSC on the catalytic activity by using the  $\kappa$ -phase as catalyst material is the focus of this dissertation. For the tested materials, the OSC does not have an effect on the *Deacon* reaction. Quite in contrast, the OSC has a strong influence on the catalytic activity in the CO oxidation. Higher OSC values massively improves the activity for this reaction.

# Inhaltsangabe

1	Einleitung .....	1
2	Grundlagen .....	7
2.1	Chlor und Chlorwasserstoff .....	7
2.2	Gewinnung und Rückgewinnung von Chlor .....	9
2.3	Modell-Katalysator .....	14
2.4	Cer(IV)-oxid .....	16
2.5	Cer-basierte Mischoxide .....	18
2.6	Die $\kappa$ -Phase des $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$ .....	21
3	Verwendete Charakterisierungsmethoden .....	23
3.1	Röntgenstrahlung in der Strukturaufklärung .....	23
3.2	Rasterelektronenmikroskopie .....	34
3.3	<i>Raman</i> -Spektroskopie .....	35
3.4	Thermogravimetrie .....	36
3.5	Physisorption .....	41
3.6	Katalytische Aktivität .....	42
3.7	Messungen zur Sauerstoffspeicherkapazität .....	46
4	Präparation der Proben .....	51
4.1	Der Syntheseprozess des Mischoxids .....	52
4.2	Der Syntheseprozess des <i>pyr</i> - $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ und $\kappa$ - $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$ .....	53
4.3	Elektrospinnen .....	54
5	Strukturelle Untersuchung der <i>t</i> -, <i>pyr</i> - und $\kappa$ -Phasen .....	61
5.1	<i>t</i> - $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ .....	61
5.2	<i>pyr</i> - $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .....	64
5.3	$\kappa$ - $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$ .....	69
5.4	Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Phasen .....	75
6	Transformation von <i>pyr</i> - zur $\kappa$ -Phase .....	79

6.1	Heizen der <i>pyr</i> -Phase in Luft .....	81
6.2	Einfluss der Atmosphäre auf die Kristallstruktur.....	88
6.3	Einfluss der Reduktionstemperatur auf die Kristallstruktur .....	90
7	Die Farbe von CZO .....	101
7.1	Abhängigkeit von dem Mischungsverhältnis Ce/Zr.....	103
7.2	Abhängigkeit der Farbe von der Temperatur .....	104
8	Katalytische Aktivität, Stabilität und OSC von Cer-basierten Materialien.....	109
8.1	Stabilitätsuntersuchungen an Cer-basierten Materialien in der <i>Deacon</i> -Reaktion....	109
8.2	Aktivität und OSC.....	119
9	Zusammenfassung und Ausblick.....	127
9.1	Zusammenfassung.....	127
9.2	Ausblick .....	129
10	Literaturnachweise .....	131
11	Abbildungsverzeichnis .....	144
12	Appendix .....	152



# 1 Einleitung

Viele katalytische Vorgänge im Bereich der Wiedergewinnung (neudeutsch: Recycling) von Rohstoffen aus Nebenprodukten der chemischen Industrie sind auf die Anwesenheit von Sauerstoff angewiesen. Auch die Reinigung von Abgasen ist auf dieses Element angewiesen. Die Toxizität dieser Gase kann durch Redoxprozesse herabgesetzt und damit die Umweltverträglichkeit erhöht werden. Als prominentes Beispiel einer Abgasreinigung kann das Automobil herangezogen werden. Es wandelt mit seinem Verbrennungsmotor die chemische Energie fossiler Brennstoffe in Fortbewegung um. Die bei einem mit Benzin betriebenen Fahrzeug (Otto-Motor) entstehenden Abgase bestehen hauptsächlich aus Kohlenstoffmonoxid (CO) und Kohlenwasserstoffen ( $H_xC_y$ ) sowie Stickoxiden ( $NO_x$ ). Für die Abgasreinigung hat sich der sogenannte Drei-Wege-Katalysator (engl.: *three way catalyst*, TWC) durchgesetzt, welcher in der Lage ist, CO und  $H_xC_y$  zu oxidieren sowie  $NO_x$  zu reduzieren. TWCs bestehen aus einem Keramikkörper, welcher mit einer Beschichtung aus einem Sauerstoffpuffer und einer aktiven Komponente aus Platinmetallen wie Platin, Palladium oder Rhodium versehen ist. Die genannten Reaktionen laufen allerdings nur dann mit einem hohen Wirkungsgrad ab, wenn das Stoffmengenverhältnis von Benzin zu Luft in einem engen Fenster um den Wert eins eingestellt ist. Dieses Verhältnis wird als  $\lambda$ -Wert bezeichnet. Unter realen Bedingungen (im Straßenverkehr) kann dieser jedoch stark von 1 abweichen, beispielsweise dann, wenn das Fahrzeug abrupt be- oder entschleunigt. Zur Kompensation wird in solchen Fällen ein Sauerstoffpuffer verwendet. Sauerstoff wird abgegeben, wenn das Gemisch zu kraftstofflastig (zu „fett“) ist und der Puffer nimmt im entgegengesetzten Fall Sauerstoff auf, wenn dieser im Überschuss vorliegt (Gemisch zu „mager“). Für diesen Zweck eignen sich hervorragend Cer-basierte Materialien<sup>[1,2]</sup>. Cer besitzt im Ceroxid die Fähigkeit, zwischen zwei verschiedenen Oxidationsstufen hin und her zu wechseln (Gleichung 1.1).



Wird Ceroxid mit seinen verfügbaren Oxidationsstufen +III und +IV des Cers betrachtet, so ist anhand von Gleichung 1.2 zu erkennen, dass bei der Reduktion von Ce(IV)-Oxid Sauerstoff ausgebaut wird. Durch diesen reversiblen Prozess kann Ceroxid als Sauerstoffpuffer genutzt werden.



Dieser Puffervorgang wird als Sauerstoffspeicherkapazität bezeichnet (engl.: *oxygen storage capacity*, OSC) und kann auch Redoxprozesse katalytisch unterstützen<sup>[3]</sup>.

Eine weitere ökonomisch und ökologisch relevante Reaktion ist die heterogen katalysierte Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor (siehe Kapitel 2.1), dem sogenannten *Deacon*-Prozess. Insbesondere die Kunststoffindustrie benötigt für ihre Herstellungsprozesse Chlor im Millionen-Tonnen-Maßstab. Allerdings entsteht im Zuge der Produktion in diesem Industriezweig teilweise hochkorrosiver Chlorwasserstoff und wird als Nebenprodukt frei. Das im Chlorwasserstoff enthaltene Chlor wird derzeit hauptsächlich durch elektrolytische Verfahren recycelt. Die unterschiedlichen Verfahren werden in Kapitel 2.2 beschrieben. Da die Elektrolyse neben der Umweltbelastung noch energetisch sehr kostspielig ist, forscht man seit Jahren an energieeffizienteren Alternativen. Bekannte Katalysatoren erreichen entweder nicht die nötige Stabilität, die ausreichende Aktivität oder sind schlichtweg zu teuer, um den *Deacon*-Prozess gegen die elektrolytischen Verfahren kostengünstiger zu machen. Sollen neue Katalysatoren entwickelt werden, spielt daher für einen korrosiven Prozess, wie die *Deacon*-Reaktion, die Stabilität eine entscheidende Rolle. Kapitel 2.3 beschreibt die Nutzung von nanostrukturierten Katalysatormaterialien zur Stabilitätsuntersuchung.

Ceroxid kann nicht nur metallkatalysierte Redoxprozesse unterstützen, sondern auch selbst als aktive Komponente agieren (siehe Kapitel 2.4). In diesem Fall wird kein zusätzliches Element als Katalysator auf das Ceroxid aufgetragen. Für viele dieser Reaktionen ist reines Ceroxid jedoch nicht ausreichend, da entweder die Aktivität oder die Stabilität nicht konkurrenzfähig sind. Ein geeignetes Mittel, diese beiden Eigenschaften zu verbessern, ist die Herstellung eines Mischoxids aus Cer und Zirkonium, des  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ . Kapitel 2.5 befasst sich mit diesem Thema. Eine spezielle Phase des  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  ist die sogenannte  $\kappa$ -Phase. Sie zeichnet sich durch eine sehr hohe OSC aus und eignet sich dazu, Redoxreaktionen zu katalysieren<sup>[4,5]</sup>. Im Rahmen dieser Dissertation wird die  $\kappa$ -Phase erstmals als Katalysator in der *Deacon*-Reaktion eingesetzt und damit der Einfluss der OSC auf die katalytische Aktivität untersucht. Kapitel 2.6 beschreibt die Struktur der  $\kappa$ -Phase näher. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der detaillierten Beschreibung der Synthese der  $\kappa$ -Phase und ihrer Verwendung als Katalysator für die *Deacon*-Reaktion und der CO-Oxidation als weitere Reaktion. Zudem wird mithilfe von  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  und der  $\kappa$ -Phase im Speziellen, der Einfluss der OSC auf die katalytische Aktivität von Redoxreaktionen untersucht.

Kapitel 3 erläutert die verwendeten Charakterisierungsmethoden, bevor Kapitel 4 die Präparation der untersuchten Proben darstellt. Darauf folgend beschreibt Kapitel 5 sehr detailliert die Struktur und Eigenschaften der  $\kappa$ -Phase sowie ihrer Vorstufen. Kapitel 6 untersucht den Herstellungsprozess der  $\kappa$ -Phase und ermittelt die nötigen Parameter zur Synthese. Im Folgenden thematisiert Kapitel 7 die Farbe von  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  in Abhängigkeit von  $x$  und der Materialtemperatur. Im anschließenden Kapitel 8 werden die katalytische Aktivität, Stabilität und OSC von Cer-basierten



Materialien thematisiert. In diesem Kapitel wird die ideale Zusammensetzung von  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  für die *Deacon*-Reaktion ermittelt. Zudem wird in diesem Kapitel eine zentrale Frage dieser Dissertation beantwortet: Welchen Einfluss besitzt die OSC auf die *Deacon*-Reaktion und die CO-Oxidation? Diese Ergebnisse werden in Kapitel 9 diskutiert und zusammengefasst.

## Begriffe und Einheiten

Formelzeichen oder Abkürzung	Erklärung
$\Delta_r H^0$	Standardbildungsenthalpie
°	Grad
$\mu$	My, Formelzeichen für Absorptionskoeffizient
Å	Ångström
Ar	Argon
$c$	Konzentration
CaF <sub>2</sub>	Calcium(II)-fluorid
Ce	Cer
Ce <sub>1-x</sub> Zr <sub>x</sub> O <sub>2</sub>	Cer-Zirkonium Mischoxid
CeO <sub>2</sub>	Cer(VI)oxid
CER	engl.: chlorine evolution reaction
Cl	Chlor
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Chrom(III)-oxid
Cu	Kupfer
CuCl <sub>2</sub>	Kupfer(II)-chlorid
CuO	Kupfer(II)-oxid
CZO	Cer-Zirkonium Mischoxid
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DMF	Dimethyl-Formamid
e <sup>-</sup>	Elektron
engl.	englisch
<i>et al.</i>	lat.: und andere
EXAFS	engl.: extended X-ray absorption fine structure
$F_A$	Auftriebskraft
FT	Fourier Transformation
FWHM	engl.: full width of half maximum, Reflexbreite bei halber Höhe
Gew. %	Gewichtsprozent
$h$	Plank'sches Wirkungsquantum
H <sub>2</sub> O	Wasser
HCl	Chlorwasserstoff
Hg	Quecksilber
$I$	Intensität
IR	Infrarot
KCl	Kaliumchlorid
Kt	Kilotonne
$m$	Meter
mbar	Millibar
MFC	engl.: mass flow controller, Massenflussregler
mg	Milligramm
$mol$	Mol
NaCl	Natriumchlorid
NaOH	Natriumhydroxid
nm	Nanometer
NOHSO <sub>4</sub>	Nitrosylschwefelsäure
O <sub>2</sub>	Sauerstoff
OER	engl.: oxygen evolution reaction
OSC	engl.: oxygen storage capacity
PC	Polycarbonat
PJ	Petajoule
PTFE	Polytetrafluorethylen

PU	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
PVP	Polyvinylpyrrolidon
$Q_{\text{ges}}$	Gesamtfluss
REM	Raster-Elektronenmikroskop
$R_s$	Spezielle Gaskonstante
Ru	Ruthenium
$\text{RuO}_2$	Ruthenium(IV)-oxid
s	Sekunde
$S_{\text{BET}}$	spezifische Oberfläche
sccm	engl.: standard cubic centimeter, Standardkubikzentimeter
sin	sinus
$\text{SiO}_2$	Silizium(IV)-oxid
$\text{SnO}_2$	Zinn(IV)-oxid
STY	engl.: space time yield
SVK	Sauerstoff-Verzehrkatoden
T	Temperatur
TCD	engl.: thermal conductivity detector
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskop
TG	Thermogravimetrie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TPO	temperaturprogrammierte Oxidation
TPR	temperaturprogrammierte Reduktion
TWC	engl.: three way catalyst
UV	Ultraviolett
V	Volt
$V_m$	molares Gasvolumen
w.E.	willkürliche Einheiten
XAFS	engl.: X-ray absorption fine structure
XANES	engl.: X-ray absorption near edge spectroscopy
XAS	engl.: X-ray absorption spectroscopy
XRD	engl.: X-ray diffraction
Zr	Zirkonium
$\text{ZrO}_2$	Zirkonium(IV)-oxid
$\vartheta$	Theta, Formelzeichen für Winkel
$\lambda$	lat. Buchstabe Lambda, Formelzeichen für Wellenlänge
$\nu$	lat. Buchstabe Nu, Formelzeichen für Frequenz
$\rho$	lat. Buchstabe Rho, Formelzeichen für die Dichte
$\sigma_m$	lat. Buchstabe Sigma, Formelzeichen für den molaren Platzbedarf
$\omega$	lat. Buchstabe Omega, Formelzeichen für Frequenz
$\phi$	lat. Buchstabe Phi



## 2 Grundlagen

Dieses Kapitel thematisiert in Abschnitt 2.1 zunächst die Verwendung und Erzeugung von elementarem Chlor und Chlorwasserstoff. Im Anschluss (Abschnitt 2.2) stellt es die unterschiedlichen Methoden zur Rückgewinnung von Chlor aus Chlorwasserstoff dar und vergleicht diese miteinander. Die moderne Katalysatorforschung bietet eine Vielzahl an Freiheitsgraden zur Optimierung eines Katalysatormaterials<sup>[6]</sup>. Der Abschnitt 2.3 legt dar, welche Deskriptoren es für Katalysatoren gibt und auf welche sich diese Dissertation fokussiert. Die Abschnitte 2.4 bis 2.6 betrachten Cer-basierte Materialien in Bezug auf ihr Vorkommen, ihre Verwendungsmöglichkeiten und ihre generellen Eigenschaften.

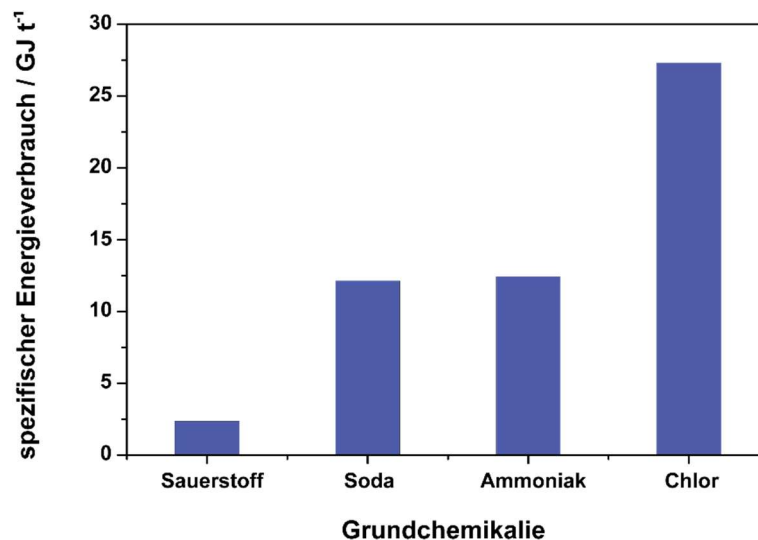
### 2.1 Chlor und Chlorwasserstoff

Die Vielfalt der heutzutage in der chemischen Industrie hergestellten Produkte ist enorm. Die Nachfrage an Verbrauchsgütern, aber auch an Baustoffen für stetig wachsende Städte mit individuellen Ansprüchen an die Baumaterialien (insbesondere Wärmedämmung), treibt die Forschung und Entwicklung in diesen industriellen Sektoren konstant voran. Gerade die seit einigen Jahren andauernde Hochkonjunktur in der Baubranche bewirkt eine hohe Nachfrage nach kunststoffbasierten Materialien. Trotz der großen Anzahl unterschiedlicher Materialien gibt es immer wieder Stoffe, deren Nachfrage seit Jahrzehnten stets hoch ist und sogar noch weiter steigt. Einer dieser Grundstoffe der chemischen Industrie, der sogenannten Grundchemikalien, ist elementares Chlor ( $\text{Cl}_2$ ). Chlor ist unter Normalbedingungen ein grüngelbes, stechend riechendes Gas. Es wird für den Ablauf vieler Prozesse, zum Beispiel als Oxidationsreagenz benötigt. Hierzu zählen die Trinkwasseraufbereitung oder die Herstellung von Pharmaprodukten. Mehr als 60% des  $\text{Cl}_2$ -Verbrauchs in Europa werden allerdings für die Kunststoffsynthese benötigt<sup>[7]</sup>.  $\text{Cl}_2$  ist ein wichtiger Baustein der Herstellung von Polyvinylchlorid (PVC), dem meist verbreiteten Kunststoff mit einer weltweiten Produktionskapazität von fast 40 Millionen Tonnen pro Jahr<sup>[8]</sup>. Aus diesem Material werden Fußbodenbeläge, Rohre, Fensterrahmen, Isolationsschichten oder Folien für die unterschiedlichsten Anwendungen hergestellt<sup>[8]</sup>.

Nicht alle Produkte, für deren Herstellung  $\text{Cl}_2$  benötigt wird, enthalten nach der Herstellung auch Chlor. Die Herstellungsprozesse für Polyurethane, Polycarbonate, Nylon und viele weitere Stoffe

benötigen zwar  $\text{Cl}_2$  in einem oder mehreren Teilprozessen, die Endprodukte sind allerdings chlorfrei<sup>[9]</sup>. Das eingesetzte Chlor verlässt diese Prozesse als Nebenprodukt oder Abfall. Eines der am häufigsten anfallenden Nebenprodukte ist der Chlorwasserstoff ( $\text{HCl}$ ). Dieses farblose, hoch korrosive und stechend riechende Gas ist sehr leicht in Wasser löslich und bildet so Salzsäure.  $\text{HCl}$  wird für industrielle Prozesse, wie zum Beispiel der Hydrochlorierung benötigt<sup>[10]</sup>. Das  $\text{HCl}$ -Angebot aus den Nebenprodukten der Industrie übersteigt jedoch deutlich seine Nachfrage.

Chlor wird zumeist durch elektrolytische Verfahren aus Natriumchlorid ( $\text{NaCl}$ ) hergestellt. Diese Verfahren benötigen riesige Mengen an elektrischer Energie. In Abbildung 2.1 wird der spezifische Energieverbrauch zur Herstellung von Chlor mit den Verbräuchen zur Herstellung von Sauerstoff, Soda und Ammoniak in Deutschland verglichen. Der Energieverbrauch pro erzeugter Tonne Chlor übersteigt den Verbrauch zur Herstellung von Ammoniak oder Soda um fast 100%. Damit bietet sich ein enormes Einsparpotenzial<sup>[11]</sup>.



**Abbildung 2.1:** Spezifische Energieverbräuche ausgewählter Grundchemikalien in Deutschland. Der spezifische Energieverbrauch von Chlor bietet ein großes Einsparpotenzial durch verbesserte Prozesse oder neuartige Herstellungsmethoden. Daten aus <sup>[11]</sup>.

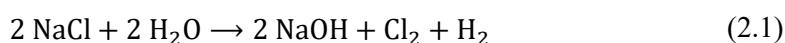
## 2.2 Gewinnung und Rückgewinnung von Chlor

Dieses Kapitel erläutert die derzeitige industrielle Herstellung von Chlor. Es beschreibt dabei die Produktionsverfahren und bewertet ökologische und ökonomische Kriterien. Der zweite Abschnitt stellt die generellen Möglichkeiten zur Rückgewinnung von Chlor aus HCl dar.

### 2.2.1 Gewinnung von Chlor

Chlor ist ein chemisches Element, für das in der chemischen Industrie aufgrund seiner Reaktivität eine hohe Nachfrage besteht. Diese Reaktivität wird für viele chemischen Prozesse genutzt. Chlor besitzt eine hohe Bindungsaffinität und kommt daher in der Natur hauptsächlich an anderen Elementen gebunden vor. Die Herstellung von elementarem Chlor erweist sich jedoch als äußerst energieaufwändig, da diese starken Bindungen gelöst werden müssen. Chlor wird weltweit zu 95% durch die Chloralkali-Elektrolyse hergestellt<sup>[12]</sup>. Mit einer weltweit jährlichen Produktion von 70 Millionen Tonnen Chlorgas ( $\text{Cl}_2$ ) werden pro Jahr weltweit über 720 PJ elektrischer Energie verbraucht<sup>[9,13,14]</sup>. Die Energiekosten der Chlorerzeugung entsprechen bis zu 50% des Chlorpreises<sup>[9]</sup>. Innerhalb der letzten 20 Jahren ist die weltweite Chlorproduktion um über 50% gestiegen<sup>[12]</sup>. Eine weitere Steigerungsrate von 3-4% pro Jahr ist zu erwarten<sup>[15]</sup>.

Zur Chloralkali-Elektrolyse werden aus einer wässrigen Natriumchlorid-Lösung (Sole) durch Anlegung einer Spannung von 3 V Chlor freigesetzt. Weitere Nebenprodukte sind elementarer Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) und Natriumhydroxid ( $\text{NaOH}$ , Gleichung 2.1).



Im Laufe der Jahre hat man unterschiedliche Verfahren entwickelt, die sich durch den Aufbau der Elektrolysezellen unterscheiden. Die drei meistgenutzten Verfahren sind das Membran-, Amalgam- und Diaphragmaverfahren<sup>[9,16]</sup>. Beim Diaphragmaverfahren werden die beiden Halbzellen (Anoden- und Kathodenraum) durch ein Diaphragma aus Asbest getrennt, welches zwar die Natrium-Ionen, jedoch nicht die größeren Chlorid- oder Hydroxid-Ionen durchlässt. Der Produktstrom besteht aus einer niedrig konzentrierten, verunreinigten Natronlauge und aus Chlorgas, welches mit Sauerstoff verunreinigt ist. Die Verwendung des krebserregenden Asbestes macht das Diaphragmaverfahren heutzutage ökonomisch und ökologisch allerdings unvertretbar. Nur ca. 14% der installierten Kapazitäten betreiben die Chlorherstellung noch mit diesem Verfahren. 20%

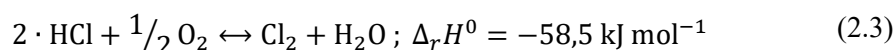
des hergestellten Chlors werden mit einem nicht weniger giftigen Verfahren, dem sogenannten Amalgamverfahren erzeugt. Hier wird unter der Sole ein Strom flüssigen Quecksilbers (Hg) entlang geleitet, das dieser durch Bildung eines Hg/Na-Amalgams das Natrium entzieht. Durch eine angelegte Spannung werden die Chlorid-Ionen oxidiert und es bildet sich Chlorgas. In einer weiteren Kammer wird das Amalgam mittels puren Wassers an einem Graphitgitter aufgetrennt und es entsteht  $\text{H}_2$  sowie  $\text{NaOH}$ . Das Quecksilber kann dann zur erneuten Nutzung in die erste Kammer gepumpt werden. Das Produkt des Amalgam-Verfahrens ist so hoch konzentriert, dass kein Aufkonzentrationsschritt notwendig ist. Aufgrund des hochgiftigen Elements Hg hat sich die Anzahl der Anlagen mit Amalgam-Verfahren seit dem Jahr 2002 um mehr als 65% reduziert<sup>[17]</sup>. Den größten Anteil an der Chlorproduktion in Europa hat mit 64% (Zahlen aus dem Jahr 2015<sup>[9]</sup>) das sogenannte Membranverfahren. Dieses ähnelt stark dem Diaphragmaverfahren, die Halbzellen sind jedoch durch eine Membran aus Nafion® (sulfoniertes Polytetrafluorethylen) getrennt. Das Chlorgas aus diesem Verfahren muss aufkonzentriert werden. Allerdings sind der Energieaufwand und die ökologische Belastung deutlich geringer als bei den anderen vorgestellten Verfahren. An der Anode entsteht neben dem gewünschten Chlorgas auch Sauerstoff, welcher abgetrennt werden muss. Ziel aktueller Forschung ist es, die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) zu unterdrücken und damit die Selektivität der Reaktion auf die Seite der Chlorentwicklungsreaktion (CER) zu verschieben<sup>[14,18,19]</sup>. Eine weitere Verbesserung des Membranverfahrens stellt der Einsatz von Sauerstoffverzehrkatoden (SVK) dar<sup>[12]</sup>. Von *Bayer* und *ThyssenKrupp Uhde/Uhdenora* Anfang der 2000er Jahre entwickelt, ermöglicht diese Technologie eine Einsparung von 30% elektrischer Energie im Vergleich zu den anderen hier dargestellten Verfahren<sup>[12]</sup>. Bei diesem Verfahren wird Sauerstoff über die Kathode in den Prozess geleitet und damit die Entstehung von  $\text{H}_2$  unterdrückt. Zudem kann die nötige Zellspannung um ca. 1 V reduziert werden, was die Einsparung an elektrischer Energie verursacht. Die Reaktionsgleichung des SVK-Verfahrens lautet:





### 2.2.2 Recycling von Chlor

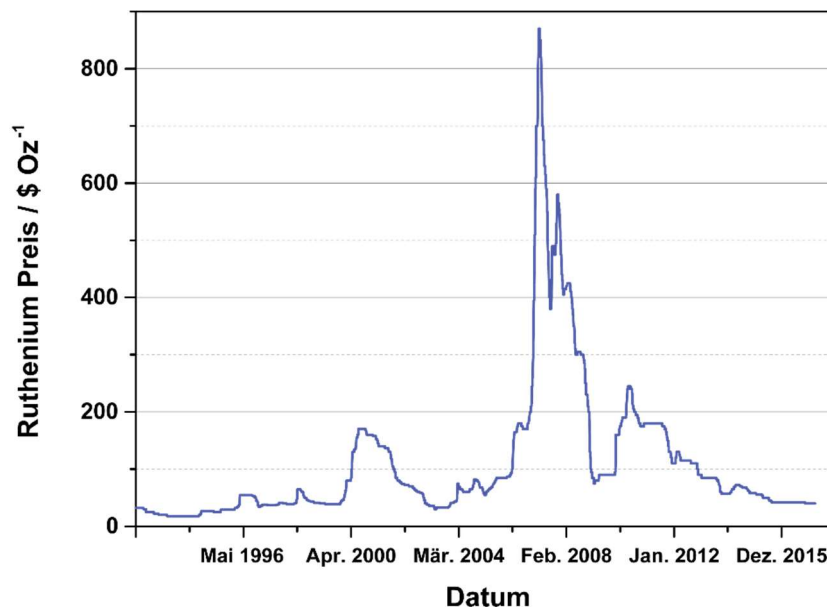
Etwa ein Drittel aller auf Chlor angewiesenen Materialien enthält nach fertiger Produktion kein Chlor mehr. Dies hat zur Folge, dass 50% des eingesetzten Chlors in Nebenprodukten wie HCl und Chloridsalzen aus dem jeweiligen Prozess abgegeben werden<sup>[7]</sup>. Wichtige Beispiele für solche Prozesse sind die Herstellung von Polyurethan (PU) und Polycarbonat (PC), die im Millionen-Tonnen-Maßstab hergestellt werden und damit auch jedes Jahr Millionen Tonnen HCl produzieren. Eine sehr umfangreiche Übersicht über diese Prozesse gibt *A. P. Amrute* in seiner Dissertation aus dem Jahr 2013<sup>[7]</sup>. Die Neutralisation des anfallenden HCl ist zum einen nicht ökonomisch und schadet zum anderen der Umwelt<sup>[20]</sup>. Ein Verkauf in Form von gasförmigem HCl oder Salzsäure ist möglich, das Angebot übersteigt jedoch deutlich die Nachfrage. So erscheint die Umwandlung des HCl zu Cl<sub>2</sub> als die sinnvollste Alternative. Dieser Recyclingprozess kann entweder durch die HCl-Elektrolyse (Analog zur NaCl-Elektrolyse, Abschnitt 2.2.1) oder über das *Deacon*-Verfahren (Gleichung 2.3) geschehen. *Henry Deacon* und *Ferdinand Hurter* entdeckten diese leicht exotherme Reaktion schon um 1870<sup>[21–23]</sup>.



Triebfeder der Entwicklung des Verfahrens war der weit verbreitete *Leblanc*-Prozess zur Herstellung von Soda. Die große Nachfrage nach diesem Stoff erhöhte auch die anfallende Menge HCl, welches den *Leblanc*-Prozess als Nebenprodukt verlässt. Mittels eines auf Bimsstein aufgebrachten Katalysators aus CuO-CuCl<sub>2</sub> wurde in diesem Prozess HCl unter Anwesenheit von Sauerstoff zu Cl<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O oxidiert. Dieser Katalysator verlor graduell seine Aktivität. Es war jedoch damals eine einfache und saubere Lösung, das anfallende HCl zu entsorgen und gleichzeitig das wichtige Cl<sub>2</sub> zu erzeugen, das für die Herstellung von Bleichmitteln benötigt wurde. Die stetig sinkende Aktivität kann durch den Verlust volatiler CuCl<sub>x</sub>-Spezies erklärt werden. Kurz vor der Jahrhundertwende wurde der *Solvay*-Prozess<sup>[24]</sup> zur Soda-Herstellung entwickelt und industrialisiert. Dieser Prozess stößt kein HCl als Nebenprodukt aus, sodass das Überangebot an HCl reduziert wurde und dadurch die Forschung am *Deacon*-Prozess stagnierte.

Der Energieverbrauch der katalytischen HCl-Oxidation ist um Größenordnungen kleiner als der Verbrauch der Chloralkalielektrolyse<sup>[25]</sup>. Das korrosive Reaktionsgemisch erzeugt jedoch sowohl an dem Katalysator als auch am gesamten Reaktorgehäuse sowie den Zuleitungen Probleme mit der Haltbarkeit. Zwar würden geringere Reaktionstemperaturen auch die Haltbarkeit von Reaktor und Katalysator verbessern, jedoch leidet ein Großteil der bekannten Katalysatoren unter diesen Umständen an einer zu geringen Aktivität. Daher ist meist eine höhere Temperatur vonnöten, um

einen ausreichenden Umsatz zu gewährleisten. Die Literatur beschreibt viele Ansätze mit unterschiedlichen Anordnungen und Katalysatoren<sup>[7,26,27]</sup>. Im Großmaßstab angewendet werden der *Shell-Chlor*-<sup>[28]</sup> (Katalysator:  $\text{CuCl}_2\text{-KCl/SiO}_2$ ), der *KEL-Chlor*- (Katalysator:  $\text{NOHSO}_4$ ) und der *MT-Chlor*-Prozess<sup>[7,20]</sup> (Katalysator:  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ). Ende des 20. Jahrhunderts wurde Rutheniumdioxid ( $\text{RuO}_2$ ) als Katalysator für den *Deacon*-Prozess entdeckt. Aufgebracht auf  $\text{TiO}_2$ -Rutil (*Sumitomo Chemical Co., Ltd.*,<sup>[25,29]</sup>) oder  $\text{SnO}_2$ -Kassiterit (*Bayer*,<sup>[30,31]</sup>) zeichnet sich  $\text{RuO}_2$  durch eine sehr hohe Aktivität schon bei niedrigen Temperaturen aus. Auch besitzt das Material eine hohe Stabilität gegen die *Bulk*-Chlorierung (bis in die Tiefe des Materials). Zudem zeichnen sich diese Materialien durch eine hohe Wärmeleitfähigkeit aus, die zur Vermeidung von Temperaturspitzen (sogenannten *hot spots*) beiträgt. Das Patent der Firma *Sumitomo* befindet sich in einer kommerziellen Anwendung, während *Bayer* seinen Katalysator in einem Reaktor im Pilot-Status testet<sup>[7]</sup>.



**Abbildung 2.2:** Zeitlicher Verlauf des Ruthenium-Preises seit 1992. Der plötzliche Anstieg ist durch die zusätzliche Nutzung des Materials in Datenspeichern zu erklären. Daten aus <sup>[32]</sup>.

Ruthenium (Ru) ist eines der seltensten, nicht radioaktiven Elemente auf der Erde. Es findet seine Anwendung hauptsächlich in der Herstellung von Datenspeichern<sup>[33]</sup>, aber auch in der Chloralkalielektrolyse. Hinzu kommt eine extreme Preisschwankung innerhalb der letzten 25 Jahre. Diese ist sowohl auf die plötzlich einsetzende Verwendung in der Datenspeicher-Industrie im Laufe des Jahres 2006 (Abbildung 2.2) zurückzuführen als auch auf die geringe generelle Verfügbarkeit und die geringe jährliche Fördermenge<sup>[34]</sup>. Daher werden weniger kostenintensivere Katalysatormaterialien als Alternative gesucht.

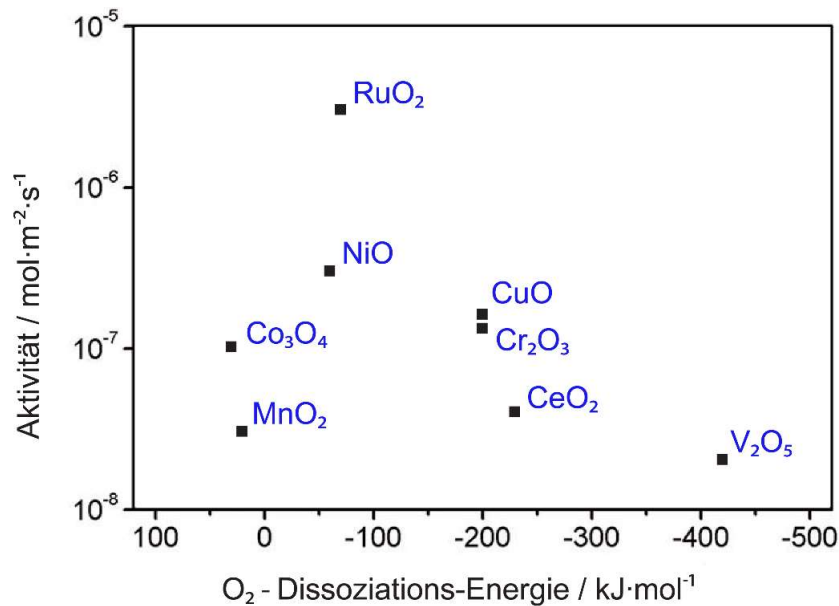


Abbildung 2.3: Auftragung der katalytischen Aktivität in der HCl-Oxidation als Funktion der O<sub>2</sub>-Dissoziations-Energie. Abbildung geändert nach [35].

Es gibt mehrere Deskriptoren für die katalytische Aktivität eines Materials. Diese können von unterschiedlichen Schritten innerhalb des Reaktionsmechanismus abhängen. So kann die katalytische Aktivität zum Beispiel über den geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt definiert werden, welcher der Schritt mit der höchsten Energiebarriere ist. Oft wird auch die Fähigkeit, Sauerstoff zu aktivieren, als Deskriptor benutzt<sup>[18]</sup>. Aus Abbildung 2.3 ist ersichtlich, dass RuO<sub>2</sub> bei der Spaltung von O<sub>2</sub> nur wenig Energie freisetzt und gleichzeitig eine hohe katalytische Aktivität in HCl-Oxidationsexperimenten zeigt<sup>[35,36]</sup>. Aus diesen Daten wird meist eine sogenannte Vulkankurve konstruiert. Der optimale Katalysator ist demnach RuO<sub>2</sub>. Deutlich exothermer spalten CuO oder reduziertes CeO<sub>2</sub> das Sauerstoff-Molekül. Zwar besitzt CeO<sub>2</sub> eine geringere Aktivität<sup>[37]</sup> und erfordert eine höhere Reaktortemperatur (430 °C), die große Verfügbarkeit sowie der geringere Preis machen es aber als *Deacon*-Katalysator interessant. So wurde Ceroxid schon 1967 erstmals im Zusammenhang mit der HCl-Oxidation erwähnt<sup>[38–40]</sup>.

Die höheren Reaktionstemperaturen bewirken unter sehr korrosiven Bedingungen (hohe HCl-, geringe Sauerstoff-Partialdrücke) allerdings eine starke Chlorierung des CeO<sub>2</sub> sowie ein Sintern der Katalysator-Partikel, was zum Verlust von aktiver Oberfläche führt<sup>[41]</sup> (siehe Kapitel 8.1.1). Für *Drei-Wege*-Katalysatoren führt die Bildung einer Feststofflösung aus CeO<sub>2</sub> und ZrO<sub>2</sub> einerseits zu einer Verbesserung der thermischen Stabilität und andererseits zu einer Erhöhung der katalytischen Aktivität (siehe Kapitel 2.5). Ein HCl-Oxidationsreaktor mit einem solchen Mischoxid als Katalysator befindet sich im Pilotstatus, betrieben als Kooperationsprojekt der Firma BASF AG und der ETH Zürich<sup>[7]</sup>.

## 2.3 Modell-Katalysator

Zum Vergleich verschiedener Katalysatormaterialien ist es sinnvoll, Gütekriterien zu definieren. Ein idealer Katalysator weist eine hohe Aktivität sowie Stabilität auf und zeichnet sich durch eine hohe Selektivität zum gewünschten Produkt der katalytischen Reaktion aus<sup>[42]</sup>. Zumeist leidet mindestens ein Kriterium bei dem Versuch, ein anderes zu steigern. Im Fall einer geringen Selektivität kann dies weitere Schritte zur Aufarbeitung oder Reinigung des gewünschten Produkts nötig machen. Sinkt jedoch die Stabilität, so müssen entweder die Reaktionsbedingungen angepasst oder der Katalysator schneller erneuert werden, was die ökonomische Bilanz des Katalysators verschlechtert.

Selektivität und die Aktivität sind Größen, welche durch Messungen der Produktmenge und Produktzusammensetzung in Relation zur Eduktmenge einfach quantifizierbar sind. Soll aber die Stabilität eines Katalysators bewertet und mit anderen Katalysatoren verglichen werden, so ist dies nicht ohne Weiteres durchführbar. Die Stabilität eines Katalysators kann zum Beispiel auf die Erhaltung seiner mechanischen, chemischen oder thermischen Eigenschaften während des Katalysevorgangs bezogen werden. Jedoch ist die Stabilität auch von den relevanten Größen der betrachteten Reaktion abhängig. So kann ein Katalysator zum Beispiel mechanisch nicht stabil sein und Risse bekommen oder sintern. Wirken sich aber diese Veränderungen nicht auf die Ausbeute (zumeist als *Raum-Zeit-Ausbeute*, STY, engl.: *space time yield*) aus, so verändert sich der Katalysator zwar in der Reaktion, ist jedoch in Bezug auf die STY weiterhin stabil. Der Begriff Stabilität muss also im jeweiligen Kontext betrachtet und bewertet werden.

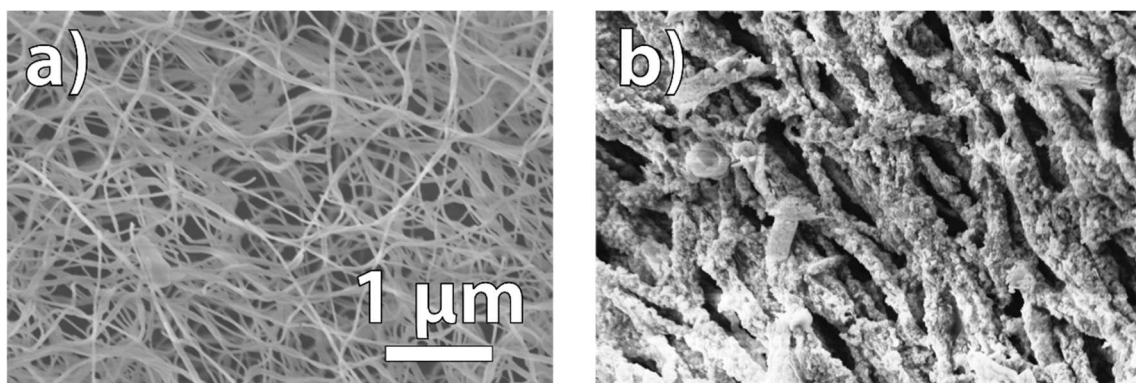


Abbildung 2.4: CeO<sub>2</sub>-Nanofasern vor (a) und nach (b) der HCl-Oxidation. Geändert nach <sup>[43]</sup>.

Eine Möglichkeit, die Stabilität eines Katalysators für die *Deacon*-Reaktion testen zu können, wurde durch *Kanzler et al.* gezeigt<sup>[37,43]</sup> (Abbildung 2.4) und wird in Kapitel 8.1 dieser Arbeit aufgegriffen. Pulverförmige Proben haben den Nachteil, dass ihre Morphologie unregelmäßig ist. Soll die Oberfläche der Probe mittels bildgebender Methoden (z. B. Rasterelektronenmikroskopie) untersucht werden, müsste für einen genauen Vergleich vor und nach der Reaktion exakt dieselbe Stelle auf der Probe wiedergefunden werden. Dies ist allerdings bei der großen Mengen Partikeln nur schwer möglich. Aus diesem Grund muss die Morphologie des Katalysators bei der Herstellung kontrolliert werden. Mithilfe des sogenannten *Elektrospinnens* (siehe Kapitel 4.3) wird in dem von *Kanzler et al.* und *Urban et al.* entwickelten Verfahren der Katalysator zu feinen, homogenen Fasern versponnen. Der Durchmesser kann mit dieser Synthesemethode im Bereich von 10 – 1000 nm variiert werden, ist innerhalb jeder Probe ist die Dickenverteilung jedoch sehr eng. So sieht eine Probe an jeder Stelle gleich aus. Unter der Annahme, dass Veränderungen durch Korrosion ebenfalls die gesamte Probe betreffen, können nach einer Nutzung der Fasern als Katalysator beliebige Areale der Probe untersucht werden. Somit ist ein Vergleich vor und nach der Durchführung katalytischer Experimente möglich.

## 2.4 Cer(IV)-oxid

Cer ist ein Metall aus der Gruppe der *seltenen Erden* und das häufigste Element der *Lanthanoiden*<sup>[2,44]</sup>. Es zählt zu der Untergruppe der sogenannten *leichten seltenen Erden* und kommt aufgrund seiner hohen Reaktivität in der Natur nur gebunden und vergesellschaftet mit anderen *seltenen Erden* in Mineralien vor. So werden in den Abbaugebieten mehrere Elemente gleichzeitig gefördert und im Nachgang getrennt. Zumeist stellt ihre Förderung jedoch nur ein Nebenprodukt des Titan-, Zirkonium- oder Eisenerzabbaus dar. Förderstätten für cerhaltige Mineralien liegen in China, Australien, den USA, Russland, Malaysia, Skandinavien, Südafrika, Indien und dem Kongo<sup>[7]</sup>. Es kann oxidiert sowohl in der Oxidationsstufe +III als auch +IV vorliegen. Damit kann es Oxide im gesamten Bereich von  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  bis  $\text{CeO}_2$  bilden. Welche Phase schlussendlich vorliegt, ist von der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck abhängig.

$\text{CeO}_2$  ist ein cremefarbener bis hellgelber kristalliner Feststoff, welcher halbleitende Eigenschaften besitzt. Es kristallisiert in der sogenannten *Fluorit-Struktur* (Abbildung 2.5), benannt nach Calciumfluorid, in der die Kationen kubisch-flächenzentriert in der Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$  (Nr. 225) vorliegen. Das Cerion ist in dieser Struktur von acht äquivalenten Sauerstoffanionen umgeben. Die Anionen wiederum befinden sich in einer tetragonalen Kationen-Umgebung.

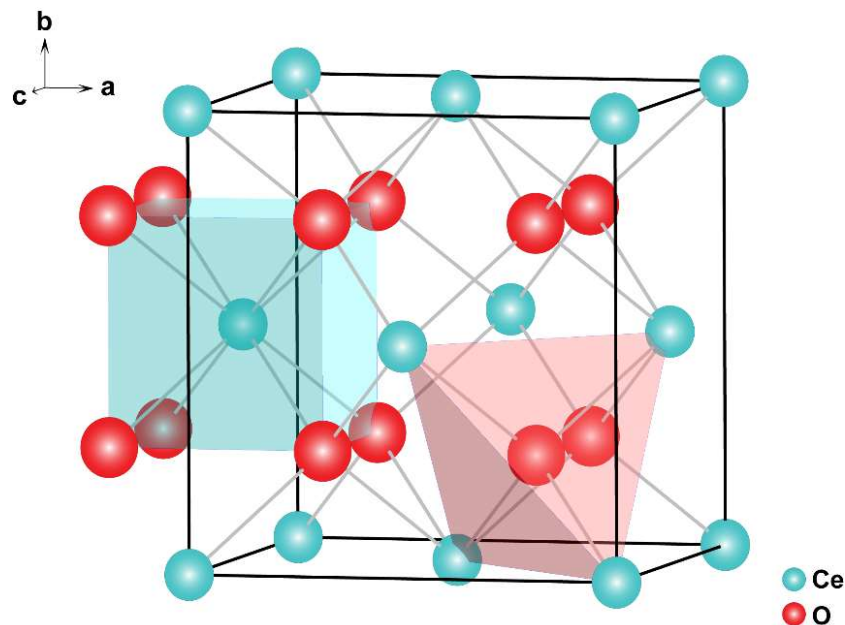


Abbildung 2.5: *Fluorit-Struktur* des  $\text{CeO}_2$ . Die Cerionen sind von acht Sauerstoffionen kubisch koordiniert, während die Sauerstoffionen tetraedrisch von den Cerionen umgeben sind.

Die Fähigkeit des Cers, zwischen den beiden Oxidationsstufen +3 und +4 zu wechseln, verleiht diesem Material die Möglichkeit, Sauerstoff aus dem Kristallgitter reversibel ein- und auszubauen. Dieser Puffer-Prozess basiert auf der hohen OSC des Ceroxids.

Man setzt Cer-basierte Materialien aufgrund ihrer OSC, ihrer hohen Affinität zu Sauerstoff und Schwefel sowie ihrer elektronischen Struktur (zum Beispiel als Dotiermaterial) ein. Diese Eigenschaften können in den Bereichen Chemikalienherstellung, Katalyse, Glas- und Keramikherstellung sowie der Metallurgie genutzt werden<sup>[45]</sup>. Erhebliche Katalysatormengen werden zum Beispiel in Raffinerien benutzt, um Rohöl in kurzketten Kohlenwasserstoffe zu überführen (*Fluid Catalytic Cracking*). Neben der Kraftstoffherstellung werden Cer-basierte Materialien auch in einem weiteren Zweig der individuellen Mobilität eingesetzt. Immer strengere Abgasgesetze treiben die Forschung an der Effizienz der Abgasreinigung in der Automobilindustrie voran. Eine signifikante Menge der jährlichen Cerproduktion wird für die Herstellung der Katalysatoren für den Pkw- und Lkw-Markt benötigt. Das Ceroxid bildet zum einen temperaturstabile Träger für die katalytisch aktiven Platinmetalle (Platin, Rhodium und Palladium) im Katalysator. Zum anderen kann es im Fall von Sauerstoffmangel im Abgasstrom durch seine OSC als Sauerstofflieferant dienen. Das Verbrennungs-Luft-Verhältnis (sogenannter  $\lambda$ -Wert, engl.: *air to fuel ratio*) muss in einem sehr schmalen Fenster gehalten werden, damit der sogenannte *Drei-Wege*-Katalysator (TWC) ideal funktioniert. Eine weitere Anwendung für  $\text{CeO}_2$  findet sich in der sogenannten *Deacon*-Reaktion. Die Oxidation von HCl durch  $\text{CeO}_2$ -basierte Materialien ist schon in den Jahren 1997, 2007 und 2010 von der *BASF AG*, der *Hanwha Chemical Corporation* und *Bayer Material Science AG* patentiert worden<sup>[40,46,47]</sup>. Um erste detaillierte Einsichten in den Reaktionsmechanismus hat sich die Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. Pérez-Ramírez* in Zürich bemüht<sup>[41]</sup>. Unter korrosiven Bedingungen ist der  $\text{CeO}_2$ -Katalysator allerdings instabil. Das Material wird bis tief in den Kristall chloriert und verliert dadurch seine Aktivität. Um die Stabilität und Aktivität des  $\text{CeO}_2$  zu erhöhen, gibt es mehrere Ansätze. Einer dieser Ansätze ist das Zumischen von  $\text{ZrO}_2$ , der im folgenden Kapitel 2.5 thematisiert wird.

## 2.5 Cer-basierte Mischoxide

Ein in der Automobilindustrie genutzter Ansatz zur Herstellung von TWCs ist die Bildung eines Mischkristalls durch den Zusatz von Zirkonium<sup>[48]</sup>. Im Fall des  $\text{CeO}_2$  werden dabei  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ -Mischoxide (CZO,  $0 < x \leq 1$ ), die weitreichend untersucht worden sind<sup>[2]</sup>. Das Phasendiagramm dieses Systems ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Da  $\text{ZrO}_2$  bei Raumtemperatur eine monokline Kristallstruktur (M) aufweist, zeigt auch die CZO-Mischung mit sehr geringem Ceranteil diese Struktur. Bei Ceranteilen über 90% und hohen Temperaturen liegt eine kubische Phase (C) vor. Oberhalb von 65% Ceranteil liegt eine tetragonale Phase (abgekürzt *t*-Phase, T in Abbildung 2.6) vor. Es können mehrere unterschiedliche *t*-Phasen (*t*, *t'*, *t''*) vorliegen, die sich durch ihre Tetragonalität, also dem Verhältnis der Gitterkonstanten *c* und *a* unterscheiden. Je höher der Cergehalt ist, desto stärker nähert sich das Verhältnis *c/a* dem Wert 1 an, was einer kubischen Struktur entspricht. Die tetragonale Verzerrung kommt durch eine Verschiebung der Anionen zustande, welche anhand von Abbildung 2.7 erläutert wird. Die Sauerstoffionen werden entlang der *c*-Achse sowohl nach oben als auch nach unten verschoben.

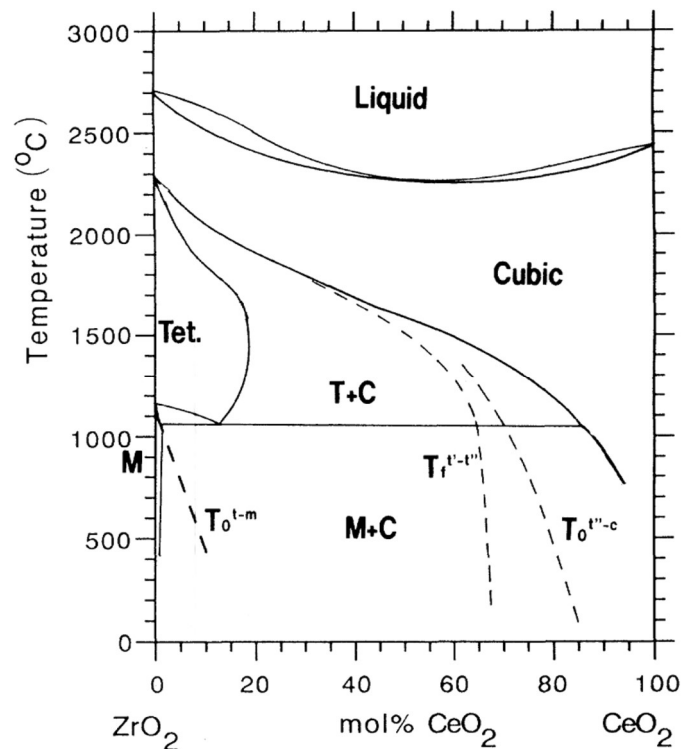
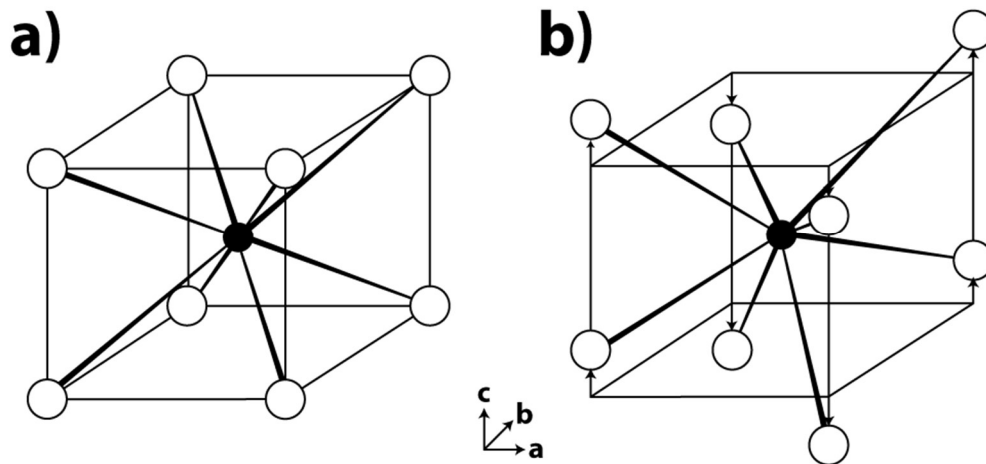


Abbildung 2.6: Das Phasendiagramm von CZO. Je nach Temperatur und Zusammensetzung liegt entweder eine monokline (M), tetragonale (T), kubische (C) Phase oder eine Mischung zweier Phasen vor. Geändert nach <sup>[49]</sup>.





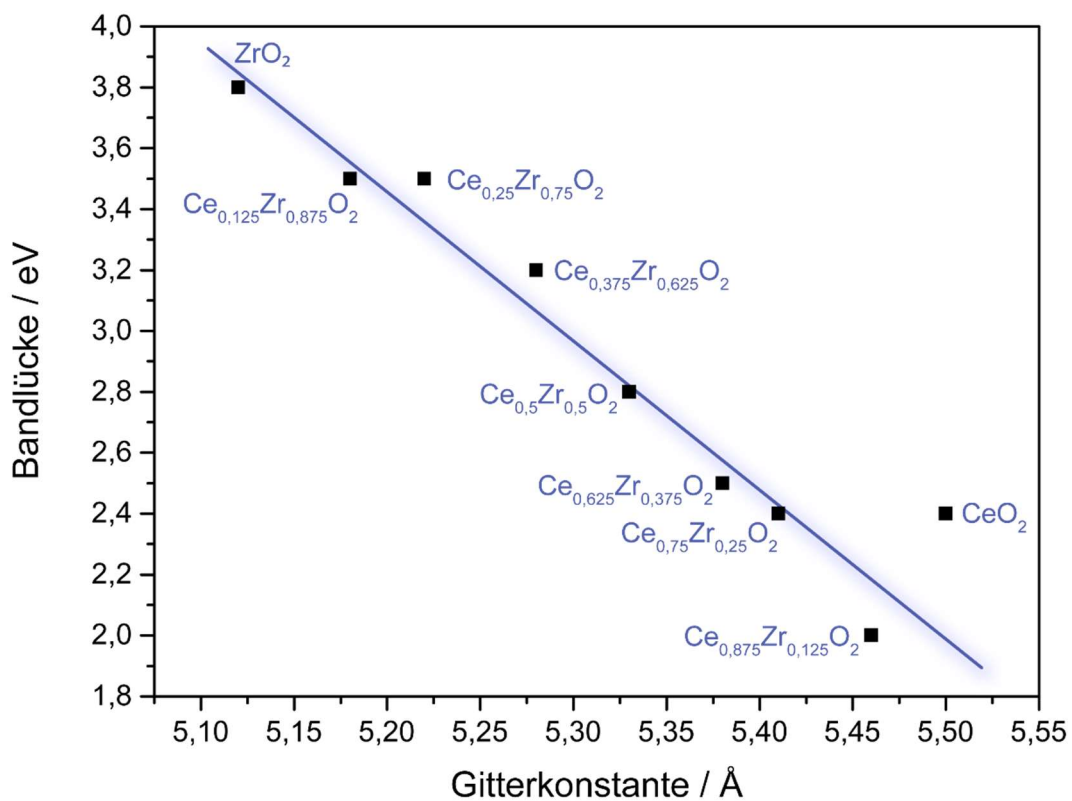
**Abbildung 2.7:** Strukturelle Unterschiede zwischen  $\text{CaF}_2$ -Gitter (a) und der aus strukturellen Verzerrungen entstehenden tetragonalen Struktur (b)<sup>[49]</sup>. Das Zentralatom ist jeweils ein Kation (schwarz), umgeben von acht Anionen (weiß).

Im Bereich mittlerer Zusammensetzungen ergibt sich für CZO thermodynamisch eine Mischung aus monokliner und kubischer Phase bei niedrigen Temperaturen. Oberhalb von knapp 1100 °C verändert sich dies in ein Gemisch aus tetragonaler und kubischer Phase. Diese sind sich sehr ähnlich und nur schwierig durch die Röntgendiffraktometrie zu unterscheiden. Der Grund hierfür ist, dass die strukturellen Unterschiede meist nur sehr klein sind und sich fast ausschließlich auf das Anionengitter begrenzen. Die geringe Empfindlichkeit der Röntgendiffraktometrie auf leichte Elemente wird in Kapitel 3.1.2 ausführlicher behandelt. Betont werden soll hier, dass ein Phasendiagramm jeweils nur die thermodynamisch stabilste Phase in Abhängigkeit des Druckes, der Temperatur und der Zusammensetzung anzeigt. Andere Phasen können durch Veränderungen an den äußeren Bedingungen, wie zum Beispiel der Zusammensetzung der Atmosphäre gebildet werden. Es können auch Strukturen vorliegen, die energetisch nur wenig instabiler als die im Phasendiagramm gezeigten Vorzugsstrukturen sind. Wird  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  unter Luft erhitzt und auch wieder sehr langsam abgekühlt, so ergibt sich eine Phasenseparation. Wird derselbe Heizschritt unter reduktiver Atmosphäre (z.B.  $\text{H}_2$ ) vollzogen, so wird die Phasenseparation unterdrückt (siehe Appendix, Abbildung 12.1). Es entsteht eine neue Phase, die als pyrochlore Phase (*pyr*-Phase) bezeichnet wird und im Phasendiagramm nicht aufgeführt ist (siehe Kapitel 4.2 und 5.2).

Der beste Kompromiss zwischen hoher Aktivität in Oxidationsreaktionen und hoher thermischer Stabilität des CZO liegt mit 33-66 mol-% Ce im mittleren Bereich der Zusammensetzung<sup>[37]</sup>. Zusätzlich lässt in diesem Bereich auch eine deutlich höhere OSC als für andere Mischungsverhältnisse feststellen<sup>[2,7,42,50–52]</sup>. Die hohe OSC für das Mischoxid kann durch die gute Kompensation von Spannungen im Kristall erklärt werden, welche durch den Ausbau von Sauerstoff aus dem

Gitter entstehen. Dieser Effekt wird in Kapitel 5.3 näher erläutert und trägt entscheidend zu den in Kapitel 6.1 besprochenen Eigenschaften bei. Ein CZO dieser Zusammensetzung ist bei hohen Umgebungstemperaturen um 1000 °C noch stabil gegen Sinterprozesse und erhält bei der Reaktion seine spezifische Oberfläche<sup>[53–55]</sup>. Diese Eigenschaften lassen vermuten, dass die Aktivität des CZO bei Oxidationsreaktionen erhöht ist<sup>[56,57]</sup>. In der Tat wurde sowohl die erhöhte Stabilität gegen Chlorierung als auch die erhöhte Aktivität von CZO in der *Deacon*-Reaktion gezeigt<sup>[42,58]</sup>. Eine abwechselnde Temperaturbehandlung in reduktiver und oxidativer Atmosphäre kann die thermische Stabilität des CZO weiter erhöhen. Dieser Aspekt wird in den Kapiteln 6.2 und 6.3 diskutiert.

Wie  $\text{CeO}_2$  sind auch CZO Halbleitermaterialien. Die Gitterkonstante und die Bandlücke des CZO sind ebenfalls abhängig von der Zusammensetzung. Durch den kleineren Ionenradius des Zr sinkt, wie in Abbildung 2.8 zu sehen, bei zunehmenden Konzentrationen dieses Elements im CZO auch die Gitterkonstante. Dies hat einen direkten Effekt auf die Bandlücke, die drastisch ansteigt. Die Bandlücke steigt von 2,0 eV bei  $\text{Ce}_{0,875}\text{Zr}_{0,125}\text{O}_2$  bis auf 3,8 eV bei einem reinen  $\text{ZrO}_2$ .

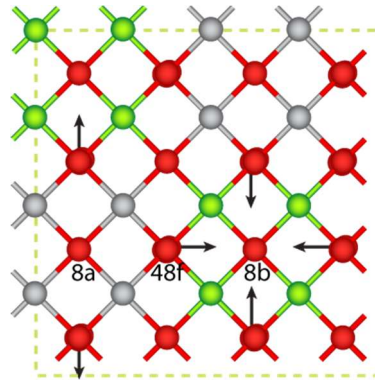


**Abbildung 2.8:** Größe der Bandlücke von CZO in Abhängigkeit von der Gitterkonstanten. Diese selbst ist abhängig von der Zusammensetzung. Daten entnommen aus <sup>[59]</sup>.

## 2.6 Die $\kappa$ -Phase des $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$

Im Jahr 1995 wurde festgestellt, dass CZO mit einem Cergehalt von 50% bei hohen Temperaturen ( $> 1050\text{ °C}$ <sup>[60]</sup>) unter reduktiver Atmosphäre eine neue Phase ausbildet, welche Sauerstofffehlstellen enthält<sup>[61]</sup>. Diese kristallisiert in der *pyr*-Phase<sup>[62,63]</sup>, einer kubischen Struktur mit acht Formeleinheiten pro Einheitszelle, der Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$  (Nr. 227) und der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ . Die Reduktion und die hohen Temperaturen erhöhen die Mobilität der Kationen im Gitter und ermöglichen damit die Ausbildung einer speziellen Ordnung, in der sich die Ce- und Zr-Ionen entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Orientierung abwechseln. Damit wird eine homogene Verteilung der Kationen erreicht. Wird diese Phase bei maximal  $600\text{ °C}$  erneut oxidiert, so entstehen beim Auffüllen der Sauerstoffvakanzten nur minimale Veränderungen im Kristallgitter<sup>[63]</sup>. Die daraus entstandene Phase, 1995 zunächst  $\phi'$ -Phase genannt, wurde im Jahr 1998 in  $\kappa$ -Phase umbenannt<sup>[52]</sup> und in den folgenden Jahren weitgehend untersucht<sup>[64–68]</sup>. Diese Phase zeichnet sich durch die höchste OSC aus, die für CZO nachgewiesen wurde<sup>[50,69]</sup>.

Die zur Herstellung der Vorstufe für die  $\kappa$ -Phase, der *pyr*-Phase, ideale Reduktionstemperatur ist in der Literatur nicht eindeutig beschrieben. Sicher ist, dass die Temperatur über  $1050\text{ °C}$  liegen muss<sup>[60]</sup>. Höhere Temperaturen erzielen einen höheren Grad an Ordnung im System, die höchste in der Literatur bekannte Reduktionstemperatur ist  $1400\text{ °C}$ <sup>[70,71]</sup>. Röntgenabsorptionsspektroskopische Untersuchungen zeigen, dass die größte OSC von Proben gezeigt wird, die die höchste Homogenität besitzen<sup>[72,73]</sup>. Die  $\kappa$ -Phase besitzt drei verschiedene Sauerstoffspezies, die entweder nur von Ce- (*Wyckoff*-Symbol: 8a), nur von Zr- (*Wyckoff*-Symbol: 8b) oder von je zwei Ce- und Zr-Ionen (*Wyckoff*-Symbol: 48f) umgeben sind. Theoretische Berechnungen (Dichtefunktionaltheorie, DFT) haben gezeigt, dass bei dem Ausbau von Sauerstoff nur eine spezielle Spezies (8b) entfernt wird<sup>[51]</sup>. Diese Ergebnisse wurden durch Neutronenbeugungsexperimente bestätigt<sup>[62]</sup>.



**Abbildung 2.9: Relaxation der Sauerstoff-Ionen in der  $\kappa$ -Phase nach Entstehung einer Sauerstoff-Vakanz. Pfeile zeigen die Richtungen der relaxierenden Atome. Neu erstellt nach <sup>[51]</sup>.**

Die Entfernung des 8b-Sauerstoffs durch Reduktion der  $\kappa$ -Phase erscheint zunächst nicht intuitiv, da der Sauerstoff zwei Elektronen im Gitter zurücklässt, welche von den Ce-Ionen aufgenommen werden. Die Sauerstoffionen (48f) relaxieren in Richtung der frei gewordenen Vakanz (Abbildung 2.9). Diese Relaxation kann durch die deutlich kleineren Zr-Ionen kompensiert werden. Näher beleuchtet wird dieser Effekt in den Kapiteln 5.2 und 5.3 zur strukturellen Untersuchung der *pyr*-Phase bzw. der  $\kappa$ -Phase.

Im Falle der Totaloxidation flüchtiger organischer Substanzen steigert die höhere OSC der  $\kappa$ -Phase die Aktivität in Bezug auf die stattfindende Oxidationsreaktion<sup>[3–5,74,75]</sup>. Da die  $\kappa$ -Phase als Katalysator für keine weitere Reaktion bisher getestet wurde, kann nicht verallgemeinert werden, dass eine höhere OSC gleichzeitig immer auch mit einer Steigerung der Aktivität einhergeht. Daher untersucht diese Dissertation den Zusammenhang zwischen OSC und Aktivität am Beispiel der  $\kappa$ -Phase für verschiedene Reaktionen, wie der *Deacon*-Reaktion und der CO-Oxidation.

## 3 Verwendete Charakterisierungsmethoden

Dieses Kapitel erläutert die Charakterisierungsmethoden, die im Rahmen dieser Arbeit Anwendung fanden. Nach einer Einführung in die Herstellung von Röntgenstrahlung geht es auf die Röntgendiffraktometrie und die Röntgenabsorptionsspektroskopie ein. Nach der Rasterelektronenmikroskopie folgen *Raman*-Spektroskopie, Thermogravimetrie und die Physisorption, bevor die Messverfahren zur Bestimmung der katalytischen Aktivität und der Sauerstoffspeicherkapazität erläutert werden.

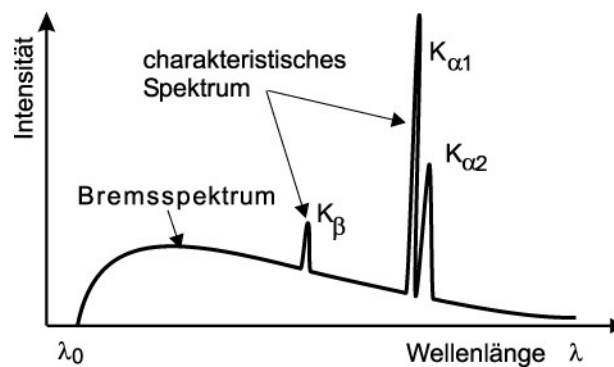
### 3.1 Röntgenstrahlung in der Strukturaufklärung

Für die korrekte Auswertung röntgenstrahlenbasierter Charakterisierungsmethoden ist ein Verständnis der Wechselwirkung dieser Strahlung mit Materie von enormer Bedeutung. Röntgenstrahlung ist sehr kurzwellige elektromagnetische Strahlung. Ihre Energie ist noch unterhalb der Gamma-, jedoch oberhalb der ultravioletten Strahlung einzuordnen. Damit ergibt sich eine Wellenlänge von  $10^{-12}$  bis  $10^{-8}$  m<sup>[76]</sup>. Diese liegt genau im Bereich der atomaren Abstände eines Kristalls. Mithilfe von Beugungs- und Absorptionsmethoden, können Informationen über die Geometrie und Abstände der Atome innerhalb des Kristalls erlangt und somit die Struktur charakterisiert werden.

#### 3.1.1 Erzeugung von Röntgenstrahlung

Röntgenstrahlung wird im Labor erzeugt, indem Elektronen mittels eines starken elektrischen Feldes in Richtung der Anode beschleunigt werden. Um eine ausreichend große freie Weglänge der Elektronen zu gewährleisten, werden die durch eine Glühkathode aus Wolfram erzeugten Elektronen in einer Röntgenröhre im Vakuum bei  $10^{-2}$  mbar beschleunigt<sup>[76]</sup>. Treffen Elektronen mit hoher Geschwindigkeit auf eine metallische Anode, schlagen diese Elektronen aus dem Metall und ionisieren das Atom. Nach dem Herauslösen eines Elektrons aus der innersten Schale eines Atoms befindet sich das Atom in einem angeregten Zustand. Um in den energetisch niedrigeren formalen Grundzustand zurückzukehren, wird die Schale von Elektronen äußerer Schalen

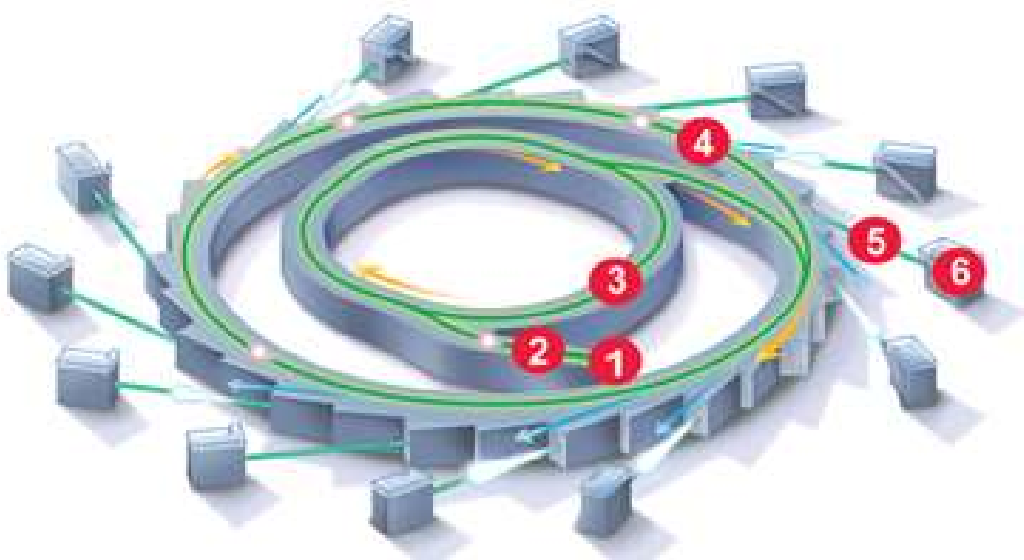
(also mit Elektronen höherer Hauptquantenzahlen) aufgefüllt. Die Energiedifferenz wird in Form von Photonen frei. Das dadurch erzeugte charakteristische Spektrum (Abbildung 3.1) monochromatischer Strahlung von hoher Intensität wird zur Strukturaufklärung von Pulverproben genutzt. Abhängig vom Anodenmaterial und den beteiligten Schalen des Atoms (K, L, M, ...) ergibt sich ein Spektrum, welches elementspezifisch ist. Reicht ihre kinetische Energie nicht aus ein Elektron aus der Schale zu entfernen, werden sie durch das Anodenmaterial abgebremst. Die Energie dieses Bremsvorganges wird in Form von Röntgenstrahlung abgegeben, der sogenannten *Bremsstrahlung*. Diese zeigt eine sehr breite Verteilung der emittierten Wellenlängen (Bremspektrum, Abbildung 3.1).



**Abbildung 3.1:** Das Röntgenspektrum, bestehend aus Bremspektrum und dem charakteristischen Spektrum. Die charakteristischen Linien werden nach der Schale benannt, aus der das primäre Elektron extrahiert wird. Die griechischen Indizes beschreiben, aus welcher Schale das entstandene Loch aufgefüllt wird. Die niedrigste Schale wird mit dem Index  $\alpha$  bezeichnet. Entnommen aus <sup>[76]</sup>.

Für die meisten Routineuntersuchungen in einem chemischen oder physikalischen Labor ist die Intensität einer Röntgenröhre ausreichend. Untersuchungen, die noch mehr Informationen über die lokale Umgebung der Atome geben sollen, benötigen hingegen eine Strahlung, welche eine höhere Intensität, ein kontinuierliches Spektrum an nutzbaren Energien besitzt oder gepulst abgegeben werden kann. Laborquellen können weder die hierzu benötigten Intensitäten erreichen, noch sind sie dazu gedacht, unterschiedliche Wellenlängen zu erzeugen. Für solche Zwecke wird beispielsweise die Strahlung eines Synchrotrons benötigt. Ein Synchrotron ist eine Forschungseinrichtung, in der geladene Teilchen (z.B. Elektronen) auf einer Kreisbahn auf relativistische Geschwindigkeit (nahezu Lichtgeschwindigkeit) beschleunigt werden. Somit zählt es zu den Teilchenbeschleunigern. Wird ein geladenes Teilchen, in diesem Fall ein Elektron, mit hoher Geschwindigkeit durch ein Magnetfeld geleitet, so wird es abgelenkt und emittiert hierbei elektromagnetische Strahlung. In einem Synchrotron werden die Elektronen mittels seriell geschalteter Elektromagneten<sup>[77]</sup> auf einer Kreisbahn gehalten und erzeugen hierbei Strahlung über ein weitreichendes Spektrum (von Infrarot bis tief in den Bereich der Röntgenstrahlung) von sehr hoher

Intensität, die stark polarisiert und gepulst sein kann. Diese Strahlung wird tangential an den Punkten des Speicherrings ausgesendet, an denen die Elektronen abgelenkt werden. Eine solche Stelle ist der Beginn einer sogenannten *Beamline* und besitzt an ihrem Ende das jeweilige Experiment (Abbildung 3.2, Nr. 5 und 6). Der schematische Aufbau ist in Abbildung 3.2 beschrieben. Um die Elektronen zu beschleunigen, gibt es im Inneren dieser Anlage eine Elektronenquelle (1), auf die ein Linearbeschleuniger (2) und ein sogenannter *Booster Ring* (3) folgen, in denen die Elektronen weiter beschleunigt werden. Nach dieser Vorbeschleunigung können die Elektronen in den Speicherring (4) injiziert werden, von dem aus sie dann zur Erzeugung von Strahlung benutzt werden können.



**Abbildung 3.2: Aufbau eines Synchrotrons<sup>[78]</sup>, bestehend aus einer Elektronenquelle (1), einem Linearbeschleuniger (2), Booster Ring (3), Speicherring (4) und der sogenannten Beamline (5), in die die Strahlung gelenkt und dann im Experiment (6) genutzt wird.**

Der Aufbau der Experimente sind zumeist so aufwendig, dass innerhalb einer *Beamline* jeweils nur eine Art von Experimenten aufgebaut werden kann. Eine mögliche Anwendung ist die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAFS, engl.: *X-ray absorption fine structure*), welche schematisch in Abbildung 3.3 dargestellt ist. Über einen Monochromator (M) wird die gewünschte Energie eingestellt. Mittels Blenden (B) wird der Strahl senkrecht der Strahlungsrichtung begrenzt. Die Intensität vor der Probe ( $I_0$ ), nach der Probe ( $I_1$ ) und nach einer Referenz ( $I_2$ ) werden durch Ionisationskammern gemessen. Dies sind mit einem inerten Gas gefüllte Kammern, an denen eine Hochspannung anliegt. Ionisierte Gasatome werden durch die Hochspannung beschleunigt und können als Strom quantifiziert werden. Als Referenz (R) wird eine dünne Folie des betrachteten Elements genutzt.

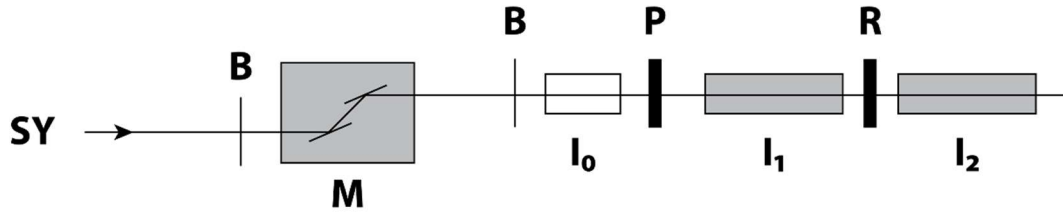


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau einer Beamline<sup>[79]</sup>. Die Strahlung (SY) tritt vom Synchrotron in die Beamline ein, wird durch eine Blende (B) gesendet, durch einen Monochromator (M) auf eine bestimmte Energie eingestellt und trifft nach einer weiteren Blende auf die Probe (P) und eine Referenz (R). Die Ionisationskammern I<sub>0</sub>, I<sub>1</sub> und I<sub>2</sub> detektieren die Intensität der Strahlung vor und nach der Probe bzw. nach der Referenz.

Die für diese Dissertation durchgeführten Messungen fanden an den XAFS *Beamlines* des Synchrotrons Elettra (*Beamline* 11.1R) in Triest, Italien und der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, *Beamline* BM08) in Grenoble, Frankreich statt.

### 3.1.2 Röntgendiffraktometrie

*Laue*, *Friedrich* und *Knipping* beschrieben im Jahre 1912 die Nutzung von Röntgenstrahlung zur Untersuchung kristalliner Materie<sup>[80,81]</sup>. *William H. Bragg* und sein Sohn, *William L.* entwickelten die theoretische Beschreibung hinter diesem Prozess<sup>[82]</sup>. Sie stellten eine Gleichung auf, die heute als *Bragg-Gleichung* bekannt ist:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \vartheta \quad (3.1)$$

Diese Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen der Wellenlänge einfallender Strahlung  $\lambda$  oder einem ganzzahligen Vielfachen  $n$  davon, mit dem Netzebenenabstand  $d_{hkl}$  unter Zuhilfenahme des Winkels  $\vartheta$  zwischen dem einfallenden Strahl und der betrachteten Gitterebene. Die grundlegende Hypothese geht von punktförmigen Atomen aus und besagt, dass jede Gitterebene des Kristalls die einfallende Strahlung reflektiert (Abbildung 3.4).

Diese Annahme ist physikalisch nicht ganz korrekt, da die Röntgenstrahlung an der Elektronenhülle der Atome gestreut wird. Aus diesem Grund ist die Röntgendiffraktometrie (XRD, engl.: *X-ray diffraction*) sehr sensitiv für Elemente mit hohen Ordnungszahlen. Je höher die Ordnungszahl, desto mehr Elektronen befinden sich in der Elektronenhülle. Die daraus resultierende höhere Dichte der Elektronenhülle von schweren Elementen besitzt einen höheren Streuquerschnitt im Vergleich zu Elementen mit geringerer Ordnungszahl.



Die geometrische Beschreibung dieses Effektes ist allerdings in ihrem Ergebnis korrekt. Graphisch dargestellt ist die Beugung in Abbildung 3.4. Erreicht der Gangunterschied zwischen oberem und unterem Teilstrahl ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge, so interferieren diese reflektierten Strahlen konstruktiv und die Strahlungsintensität wird für diesen Beugungswinkel  $\vartheta$  verstärkt. Der Abstand der Gitterebenen ist nach Gleichung 3.1 antiproportional zu  $\sin(\vartheta)$ . Eine Vergrößerung der Einheitszelle, die eine Vergrößerung der Netzebenenabstände mit sich zieht, führt also zu einer Verschiebung der konstruktiven Interferenzen zu kleineren Beugungswinkeln. Amorphe Materialien hingegen erzeugen keine klar erkennbaren Intensitätsmaxima, sondern erzeugen lediglich einen diffusen Untergrund.

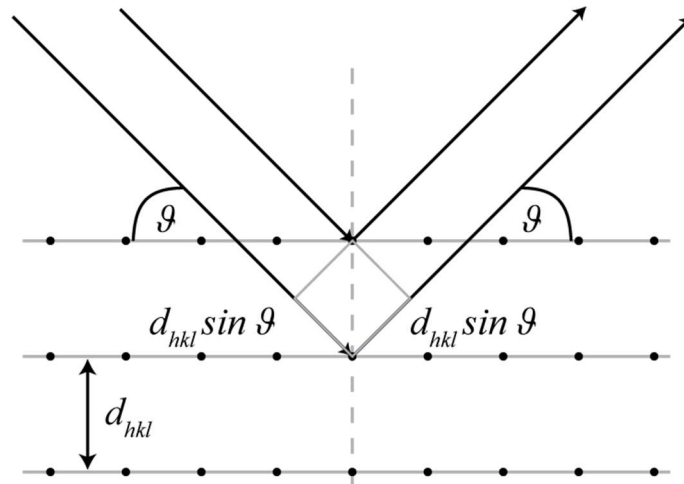


Abbildung 3.4: Veranschaulichung der Bragg-Gleichung. Atome sind durch schwarze Punkte dargestellt, die in Gitterebenen (graue Linien) angeordnet sind. Einfallende und reflektierte Strahlen werden durch schwarze Pfeile symbolisiert. Der Gangunterschied am betrachteten Atom bei maximaler positiver Interferenz entspricht einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge (graues Kästchen). Geändert aus <sup>[76]</sup>.

Für die theoretische Beschreibung werden ein *Bravais*-Gitter, definiert über  $\mathbf{R} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$ , und eine ebene Welle  $e^{i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r})}$  betrachtet. Durch die Periodizität des Kristallgitters  $e^{i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r})} = e^{i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} + \mathbf{R})}$  ergibt sich:

$$e^{i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{R})} = 1 \quad (3.2)$$

Die Vektorenschar  $\mathbf{K}$ , die Gleichung 3.2 erfüllt, beschreibt das reziproke Gitter des betrachteten *Bravais*-Gitters  $\mathbf{R}$ <sup>[81]</sup>. Der reziproke Gittervektor wird angegeben mit:

$$\mathbf{K} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (3.3)$$

Sind  $h$ ,  $k$  und  $l$  ganze Zahlen und erfüllen die Vektoren  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$  und  $\mathbf{c}^*$  die Gleichung 3.2 in der Form  $\mathbf{a}_i^* \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$ , so können die reziproken Gittervektoren aus den Vektoren des Realraumes berechnet werden (Gleichung 3.4). Die Koeffizienten  $hkl$  werden *Miller*-Indizes genannt.

$$\mathbf{a}^* = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} (\mathbf{b} \times \mathbf{c})} ; \mathbf{b}^* = 2\pi \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} (\mathbf{b} \times \mathbf{c})} ; \mathbf{c}^* = 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} (\mathbf{b} \times \mathbf{c})} \quad (3.4)$$

Wenn  $\mathbf{k} = 2\pi\hat{\mathbf{n}}/\lambda$  der Wellenvektor der eingestrahnten und  $\mathbf{k}' = 2\pi\hat{\mathbf{n}}'/\lambda$  der gebeugten Welle ist, so kann für diese beiden Wellen konstruktive Interferenz erreicht werden, sobald die Differenz beider Vektoren  $\mathbf{K}$  entspricht (Gleichung 3.5).

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{K} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (3.5)$$

Eine Darstellungsform dieser Bedingungen für konstruktive Interferenz ist die sogenannte *Ewald-Kugel* mit dem Radius  $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$ . Der besseren Übersichtlichkeit wegen wird zumeist nur seine zweidimensionale Projektion dargestellt (Abbildung 3.5), in der jeder Punkt des reziproken Gitters, der auf der *Ewald-Kugel* (durch die Projektion hier ein Kreis) liegt, auch die Bedingungen nach Gleichung 3.5 erfüllt.

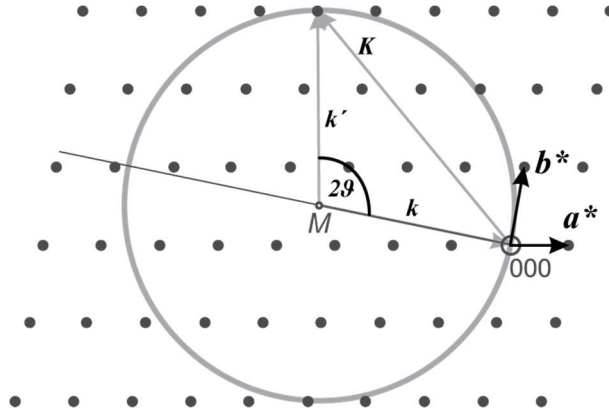


Abbildung 3.5: Die *Ewald-Kugel* in zweidimensionaler Projektion<sup>[76]</sup>.

Wird nun eine polykristalline Probe im Mittelpunkt  $M$  der *Ewald-Kugel* platziert, so können entlang der gesamten Kugel Beugungsreflexe detektiert werden. Um alle Reflexe zu detektieren, müsste allerdings die gesamte Oberfläche der *Ewald-Kugel* in Betracht gezogen werden. Dies erübrigt sich für die Untersuchung einer pulverförmigen Probe. Da eine solche Probe aus unzähligen Kristalliten besteht, deren Ausrichtung statistisch verteilt ist, sind auch die Reflexe statistisch über die Ewaldkugel verteilt (Abbildung 3.6a). Ein ideales Pulver besteht aus unzähligen Kristalliten. Durch die Menge an Kristalliten werden aus den punktförmigen Reflexen Beugungsringe, welche in allen Raumrichtungen für einen Beugungswinkel die gleiche Intensität besitzen (grauer Ring, Abbildung 3.6b). Es ist für eine Pulverprobe also ausreichend, den Winkel  $\vartheta$  über den gewünschten Bereich abzuscannen (entlang des großen schwarzen Pfeils, Abbildung 3.6b). Die Intensitäten der 1-dimensionalen Messung werden als Funktion des Winkels  $\vartheta$  aufgetragen.

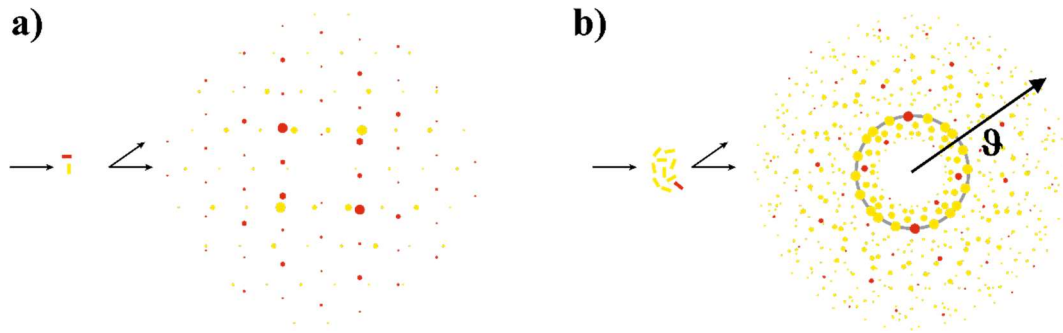


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung einer Anordnung der Beugungsreflexe durch zwei (a) und einer Vielzahl von Kristalliten (b). Abbildung aus <sup>[83]</sup>.

Für eine solche Messung wird üblicherweise die sogenannte *Bragg-Brentano*-Anordnung<sup>[84]</sup> von Röntgenquelle, Probe und Detektor genutzt. Hierbei werden die Röntgenquelle und der Detektor auf dem sogenannten *Goniometerkreis* im selben Abstand zur Probe platziert und gleichmäßig um je  $\vartheta$  aufeinander zubewegt. So ergibt sich ein Messwinkel von  $2\vartheta$ . Zur Verbesserung der statistischen Mittelung kann die Probe zusätzlich um die Hochachse rotiert werden. Die in dieser Arbeit ausgewerteten Messungen wurden in einem *PANalytical Empyrean* Diffraktometer aufgenommen, welches mit einer Cu-K $\alpha$ -Röntgenquelle ausgestattet ist, die eine Wellenlänge von 1,541 Å erzeugt. Die Standardmessungen wurden über einen Bereich von 10 – 100° ( $2\vartheta$ ) mit einer Schrittgröße von 0,026° und einer Integrationszeit von 260 s pro Schritt getätigt. Hochauflösende Messungen wurden von ausgewählten Proben getätigt, für die eine Schrittweite von 0,013° und eine Integrationszeit von 900 s gewählt wurden.

Röntgendiffraktogramme können durch einen Vergleich mit Referenzkarten ausgewertet werden, in denen die Lage und die jeweiligen Intensitäten der zu erwarteten Beugungsreflexe eines Materials verzeichnet sind. Sollen aus einer Messung mehr Informationen extrahiert werden, bietet sich eine Profilanpassung auf Basis der durch den Vergleich bestimmten Kristallstruktur an. Die sogenannte *Rietveld* Methode<sup>[85]</sup> ermöglicht die Erzeugung eines Diffraktogramms aus kristallographischen Daten, wie der chemischen Formel und der Koordinaten der Atome. Mit der sogenannten *Raumgruppe* fließen die Symmetrioperationen in die Berechnung ein, die nötig sind, die gesamte Einheitszelle dieser Kristallstruktur zu beschreiben. Durch Anpassung verschiedenster physikalischer Größen wird nun die mathematisch beste Anpassung an die experimentellen Daten erzielt. Diese Größen sind der Gitterparameter, die Koordinaten der Atome, die Besetzungszahlen der jeweiligen Positionen im Kristall und der Parameter für Partikelgröße oder Gitterverspannungen. Solche *Rietveld* Anpassungen wurden zum Teil von mir selbst und zum Teil durch Prof. Dr. Igor Djerdj (Kroatien) mithilfe der Software *FullProf*, Version 2.05<sup>[86]</sup> durchgeführt.

Um auch XRD-Messungen unter einer kontrollierten Atmosphäre und definierter Temperatur durchführen zu können, wurde die *XRK 900*-Reaktorkammer von *Anton Paar* (rotes Rechteck, Abbildung 3.7) in das Diffraktometer eingebaut. In diesem Edelstahl-Ofen befindet sich ein Probenträger aus Keramik und röntgendurchlässige Beryllium-Fenster für den einfallenden und reflektierten Röntgenstrahl. Über den *X'Pert Data Collector* (Firma *PANalytical*) können nicht nur die XRD-Messungen programmiert, sondern zusätzlich auch die Reaktorkammer gesteuert werden. Die Messungen wurden so gestaltet, dass die jeweilige Temperatur mit einer Heizrate von 3 °C/min angefahren, dann eine Höhenkorrektur der Probe vorgenommen und im Anschluss ein Röntgendiffraktogramm aufgenommen wurde. Jede XRD-Aufnahme dauerte ca. eine Stunde. Die Höhenkorrektur ist aufgrund der thermischen Ausdehnung des Probenträgers und der Probe vonnöten. Hierzu wurden die Röntgenquelle und der Detektor auf die 0°-Position (2 $\theta$ ) gefahren und die Probe entlang der Z-Achse verfahren. Die gemessene Intensität fällt ab, sobald der Probenträger die Röntgenquelle verdeckt. Die Höhe des Probenträgers wird anhand des Wendepunktes innerhalb des Intensitätsabfalls bestimmt. Im Anschluss an die jeweilige XRD-Messung konnte die nächste Temperatur angefahren werden.

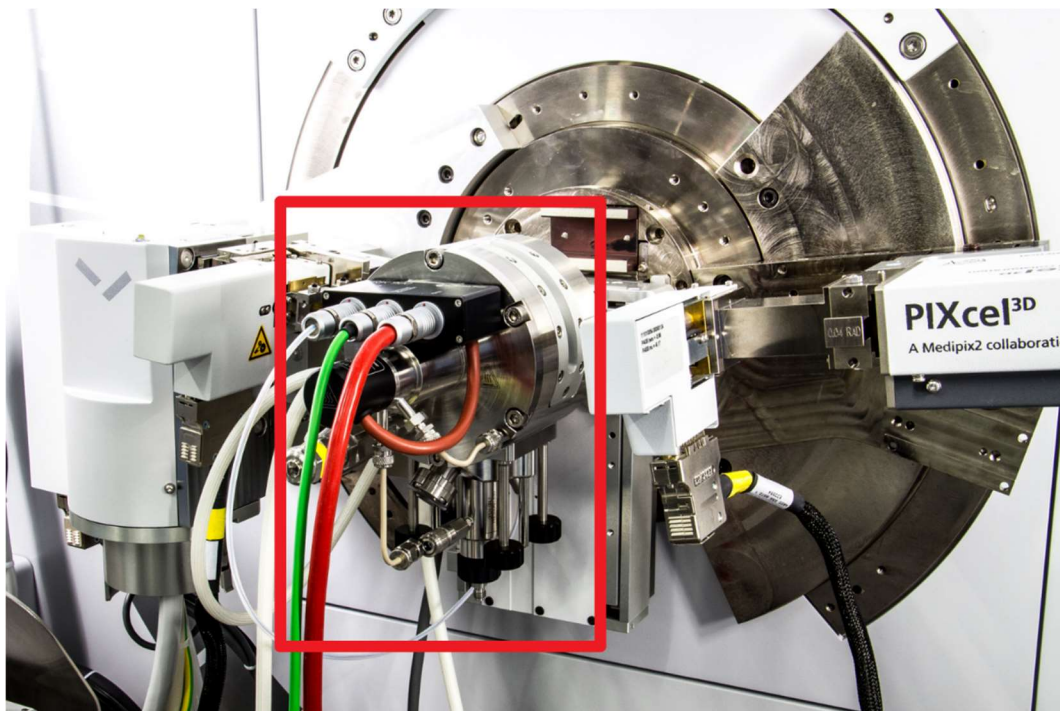


Abbildung 3.7: *Anton Paar XRK 900*-Reaktionskammer zur temperaturabhängigen XRD-Messung unter verschiedenen Atmosphären<sup>[87]</sup> (roter Kasten), eingebaut in das *Empyrean* Diffraktometer.

### 3.1.3 Röntgenabsorptionsspektroskopie

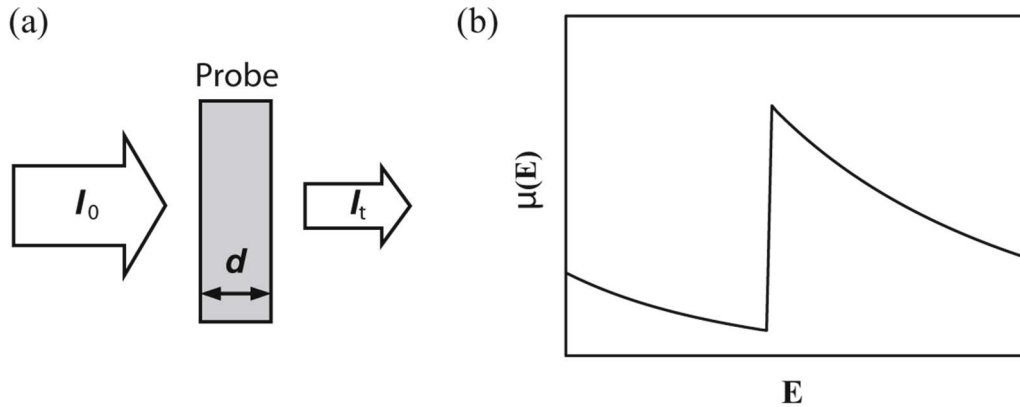
Wird ein Material mit hochenergetischer Röntgenstrahlung aus einem Synchrotron bestrahlt, so absorbiert dieses einen Teil der Strahlung. Die durch das Material absorbierte Energie ist element-spezifisch. Die Messung kann Informationen über die Valenz, die Natur der chemischen Bindung und über die strukturelle Umgebung des betrachteten Elements beinhalten<sup>[88]</sup>. Treffen Röntgenstrahlen der Intensität  $I_0$  auf eine Probe, so ist die transmittierte Intensität  $I_t$  abhängig von der Photonen-Energie  $E$  und der Probendicke  $d$  (Abbildung 3.8a). Beschrieben wird dies mit dem *Lambert-Beer'schen* Gesetz:

$$I_t(d) = I_0 e^{-\mu(E)d} \quad (3.6)$$

Über weite Energiebereiche ist der Röntgen-Absorptionskoeffizient  $\mu(E)$  eine stetig sinkende Funktion der Photonenenergie (*Bragg-Pierce-Gesetz*, Gleichung 3.7, <sup>[89]</sup>). In diese Abhängigkeit geht zusätzlich die Probendicke  $d$ , ihre Masse  $m$  und ihre Ordnungszahl  $Z$  ein.

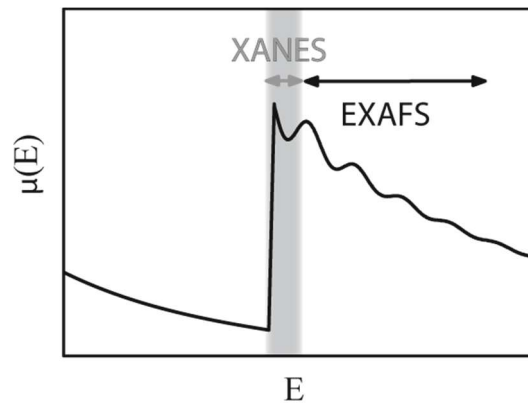
$$\mu(E) \sim \frac{dZ^4}{mE^3} \quad (3.7)$$

Erreicht die Energie die Bindungsenergie eines kernnahen Elektrons, kann dieses Elektron auf ein höheres Niveau angeregt oder ganz herausgeschlagen werden und ein Elektronenloch zurücklassen. Dieser plötzliche Anstieg des Absorptionskoeffizienten (Abbildung 3.8b) wird Absorptionskante genannt. Nach einer Lebensdauer von ca.  $10^{-15}$  s wird dieses Elektronenloch von einem Elektron aus einer energetisch höherliegenden Schale aufgefüllt. Die Energiedifferenz wird hauptsächlich durch Fluoreszenz von Röntgenstrahlen oder aber durch Aussendung sogenannter *Auger*-Elektronen abgegeben<sup>[90]</sup>.



**Abbildung 3.8:** (a) Schematische Darstellung zur Röntgenabsorption einer Probe und (b) der Verlauf des energieabhängigen Absorptionskoeffizienten  $\mu(E)$  als Funktion der Photonen-Energie im Bereich der Absorptionskante für ein isoliertes Atom<sup>[90]</sup>.

Korrekt ist das Bild der stetigen Abnahme von  $\mu(E)$  jedoch nur für ein isoliertes Atom. In einer Probe (kristallin oder amorph) wird durch Wechselwirkungen der reflektierten Strahlung eines Absorbers mit der reflektierten Strahlung der umgebenden Absorber (XAFS, engl.: *X-ray absorption fine structure*) eine Feinstruktur gebildet<sup>[91–93]</sup>. Die emittierte Röntgenstrahlung kann an den Atomen in der Umgebung gestreut werden<sup>[94]</sup>. Die Interferenz von ausgehenden und gestreuten Wellen kann sowohl konstruktiv als auch destruktiv sein und somit  $\mu(E)$  modulieren. Wie in Abbildung 3.9 gezeigt, wird zwischen zwei verschiedenen Regionen unterschieden. Die Auswertung des Nahkantenbereichs (XANES, engl.: *X-ray absorption near edge structure*) gibt Aufschluss über chemische Bindungen und über die Oxidationszahl des Absorbers. Die Feinstruktur der Streuung ist zudem abhängig von der dreidimensionalen Geometrie der Kristallstruktur und ermöglicht damit auch die Unterscheidung von Kristallstrukturen<sup>[77]</sup>. Die theoretische Beschreibung dieser Vorgänge ist äußerst komplex, wodurch die Auswertung zumeist mittels Vergleichs zu gemessenen Standards statt durch Anpassung an ein theoretisches Modell geschieht.



**Abbildung 3.9:** Absorptionskoeffizient als Funktion der Photonen Energie im Bereich der Absorptionskante innerhalb einer Probe inklusive Einteilung in die Regionen XANES und EXAFS<sup>[90]</sup>.

Auf den XANES-Bereich folgt der sogenannte EXAFS-Bereich (engl.: *extended X-ray absorption fine structure*). Dieser beginnt ca. 30 eV oberhalb der Kante. Diese Energie reicht aus, die Elektronen nicht nur innerhalb des Atoms anzuregen, sondern komplett zu entfernen. Daher ist dieser Bereich unabhängig von der chemischen Bindung, wohl aber abhängig von der Koordinationszahl, den atomaren Abständen sowie von strukturellen und thermischen Fehlordnungen im Material<sup>[94]</sup>. EXAFS benötigt keine Fernordnung und ist somit auch für teilkristalline oder amorphe Proben anwendbar. Auch hier geschieht die Auswertung primär mittels eines Vergleichs mit einem Standard.

Detektiert werden die Intensitäten der Strahlung vor und nach der Absorption der Probe mittels Ionisationskammern als Funktion der Photonenenergie. Die durchtretende Strahlung ionisiert ein in der Kammer befindliches, inertes Gas. Die Ionen werden durch ein in der Kammer angelegtes elektrisches Feld beschleunigt und die entstandene Spannung oder der Stromfluss gemessen. Aus den beiden Intensitäten kann dann die Absorption der Probe bestimmt werden.

Für die *quasi-in-situ*-Messungen in dieser Arbeit wurde eine *pyr*-Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Probe auf mehrere Tiegel aufgeteilt und diese in einem Ofen gleichzeitig erhitzt. Es wurde dieselbe Heizrate genutzt, wie bei den *in-situ*-Messungen. Diese Heizrate betrug 3 °C/min und als Atmosphäre wurde für alle Experimente Luft genutzt. Wurde eine zu analysierende Temperatur erreicht, so wurde einer der Tiegel aus dem Ofen genommen und auf einem kühlen Labortisch abgestellt, sodass er schnellstmöglich abkühlt.

Für viele andere Messmethoden kann die Probe auf einen Probenhalter oder in ein Messröhrchen überführt, gemessen und auch wieder für andere Messungen verwendet werden. XAFS-Messungen im Transmissionsmodus, den für diese Arbeit genutzten und beschriebenen Modus, haben

jedoch gewisse Ansprüche an die Präparation der Probe. Zunächst muss die Probe fein vermahlen werden, um die größtmögliche Homogenität zu erreichen. Dies geschieht in einem Mörser per Hand. Das sehr fein gemahlene Pulver kann dann mit einem Binder zusammen vermischt, erneut gemahlen und im Anschluss zu einer Tablette (10 mm Durchmesser, ca. 1-2 mm Stärke) gepresst werden. Als Binder wurde in den Messungen 100 mg Polyvinylpyrrolidon (PVP) pro Probe benutzt. Die zugesetzte Probenmenge wurde von dem zuständigen Wissenschaftler der Beamline vorgegeben. Sie richtet sich nach dem prozentualen Gehalt des betrachteten Absorbers in der Probe. Da an der Ce- als auch der Zr-Kante gemessen wurde, wurden die Proben für jede Kante mit neu abgewogenen Massen präpariert. Die genaue Einhaltung der Massen ist wichtig für eine Macro-Messung. Die Massen sind so berechnet, dass für eine Messreihe (Ce- oder Zr-Kante) alle Proben die gleiche Absorption zeigen. So können pro Probenhalter acht Proben nacheinander in einem sogenannten *Macro* gemessen werden, ohne dass die Strahlungsintensität durch den verantwortlichen Wissenschaftler angepasst werden muss. Zur Messung wird für jede Probe ein Fenster (1 cm breit, 1 mm hoch) ausgewählt, in dem die Absorption maximal ist. Ist diese gefunden, kann die Messung gestartet werden. Gestartet wird die Messung ca. 30 eV unterhalb der Absorptionskante. Gemessen wurde bis deutlich in den EXAFS-Bereich (ca. 50 eV oberhalb der Kante). Die Ergebnisse werden von dem Messprogramm in einer Textdatei ausgegeben und mittels einer Software ausgewertet. Die Auswertungen für diese Arbeit wurden von *Dr. Paolo Dolcet* (Universität Padova, Italien) mit dem Softwarepaket *Athena*<sup>[95]</sup> durchgeführt. Mit dieser Software wurde der Untergrund der Messungen subtrahiert,  $E_0$  kalibriert und die Messungen normalisiert<sup>[58]</sup>. Die Anpassungen basieren auf den Ergebnissen aus den *Rietveld*-Verfeinerungen durch *Prof. Dr. Igor Djerdj*.

## 3.2 Rasterelektronenmikroskopie

Die Abbildung feinsten Strukturen ist durch das Auflösungsvermögen limitiert. Die physikalische Grenze der maximalen Auflösung zweier Strukturen liegt in etwa bei der halben Wellenlänge des zur Betrachtung benutzten Lichtes. Somit lassen sich mit gelbgrünem Licht ( $\lambda = 550$  nm) Strukturen mit einem Abstand von 275 nm unterscheiden. Sollen kleinere Strukturen dargestellt werden, muss also eine andere Methode gewählt werden. In einem Rasterelektronenmikroskop (REM, Abbildung 3.10) wird die Oberfläche einer Probe mittels einem Elektronenstrahl abgerastert. Dieser Elektronenstrahl wird zum Teil zurückgestreut und setzt zusätzlich niederenergetische Sekundärelektronen frei, welche beide detektiert und zur Bildgebung genutzt werden. Die Elektronen



werden mittels Glühkathode erzeugt, durch eine Hochspannung in Richtung Anode beschleunigt und dann mit elektromagnetischen Linsen fokussiert. Spulen können den Elektronenstrahl über die Oberfläche der Probe lenken (rastern). In dem für diese Arbeit benutzten REM *Merlin* der Firma *Carl Zeiss GmbH* befinden sich ein *Sekundärelektronen*-Detektor mit hoher topographischer und ein *In-Lense*-Detektor (für die rückgestreuten Elektronen) mit sehr kontrastreichem Bild. Die Bedienung und Aufzeichnung der Bilder geschieht über einen Computer mit einer Betriebssoftware der *Carl Zeiss GmbH*.

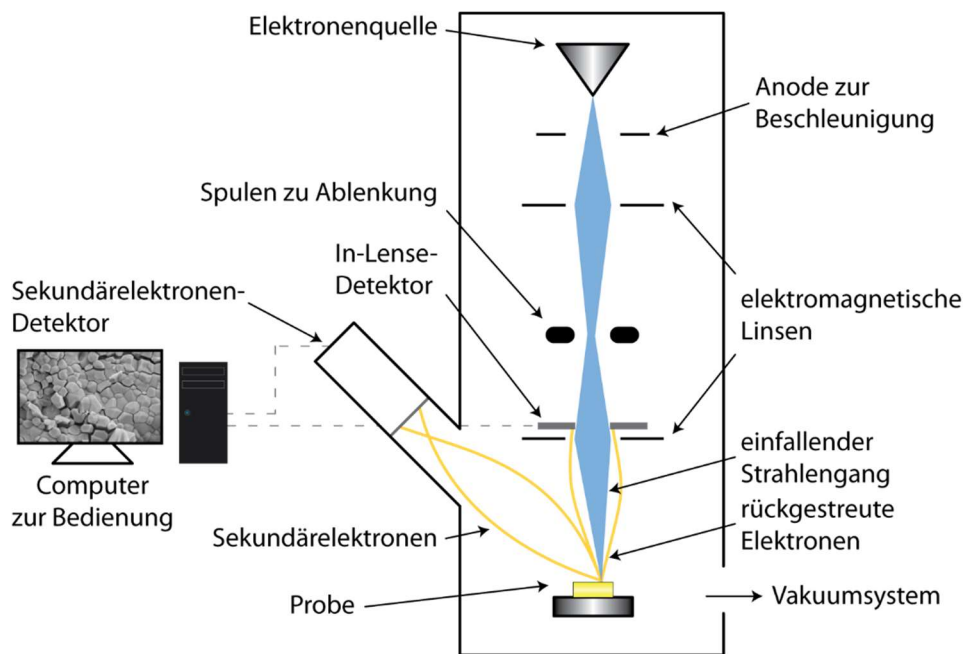


Abbildung 3.10: Schematischer Aufbau eines Elektronenmikroskops. Geändert nach <sup>[96]</sup>.

### 3.3 Raman-Spektroskopie

Wird ein Festkörper mit monochromatischem Licht bestrahlt, so kann beobachtet werden, dass sich die Wellenlänge, und damit die Frequenz  $\omega$ , des rückgestreuten Lichts ändert. Diese Veränderung ist auf inelastische Streuprozesse des Lichts an Gitterschwingungen (Phononen) oder in Plasmen zurückzuführen. Dieser im Jahre 1928 durch *C. V. Raman* nachgewiesene Effekt wird durch zwei Vorgänge hervorgerufen. Zum einen kann das einfallende Licht Energie abgeben, sodass das zurückgestrahlte Licht eine geringere Energie und damit eine geringere Frequenz be-

sitzt. Dieser Vorgang wird als *Stokes*-Prozess bezeichnet (Abbildung 3.11). Der gegenteilige Prozess, die Aufnahme von Energie aus dem Kristall und damit die Erhöhung der Frequenz, wird als *Anti-Stokes* bezeichnet. Hierbei wird im Fall der *Phonon-Raman*-Streuung ein Phonon ausgelöscht. Die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Fall ist allerdings geringer als für den Stokes-Effekt, da für eine Auslöschung eines Phonons dieses überhaupt vorhanden sein muss. Aus diesem Grund sind die beobachteten Intensitäten für den *Anti-Stokes*-Prozess geringer als für den *Stokes*-Prozess.

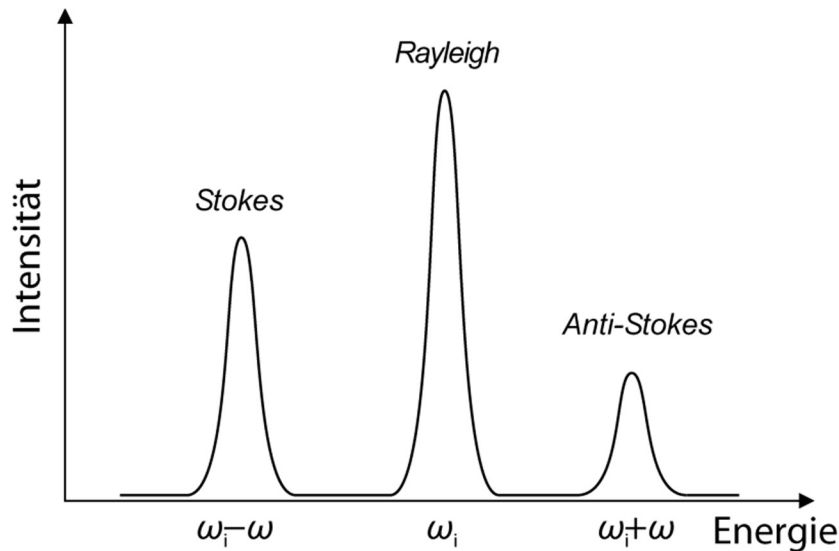


Abbildung 3.11: Veranschaulichung der Veränderung der initialen Frequenz  $\omega_i$  durch Abgabe von Energie (*Stokes*) und Aufnahme von Energie (*Anti-Stokes*)<sup>[97]</sup>.

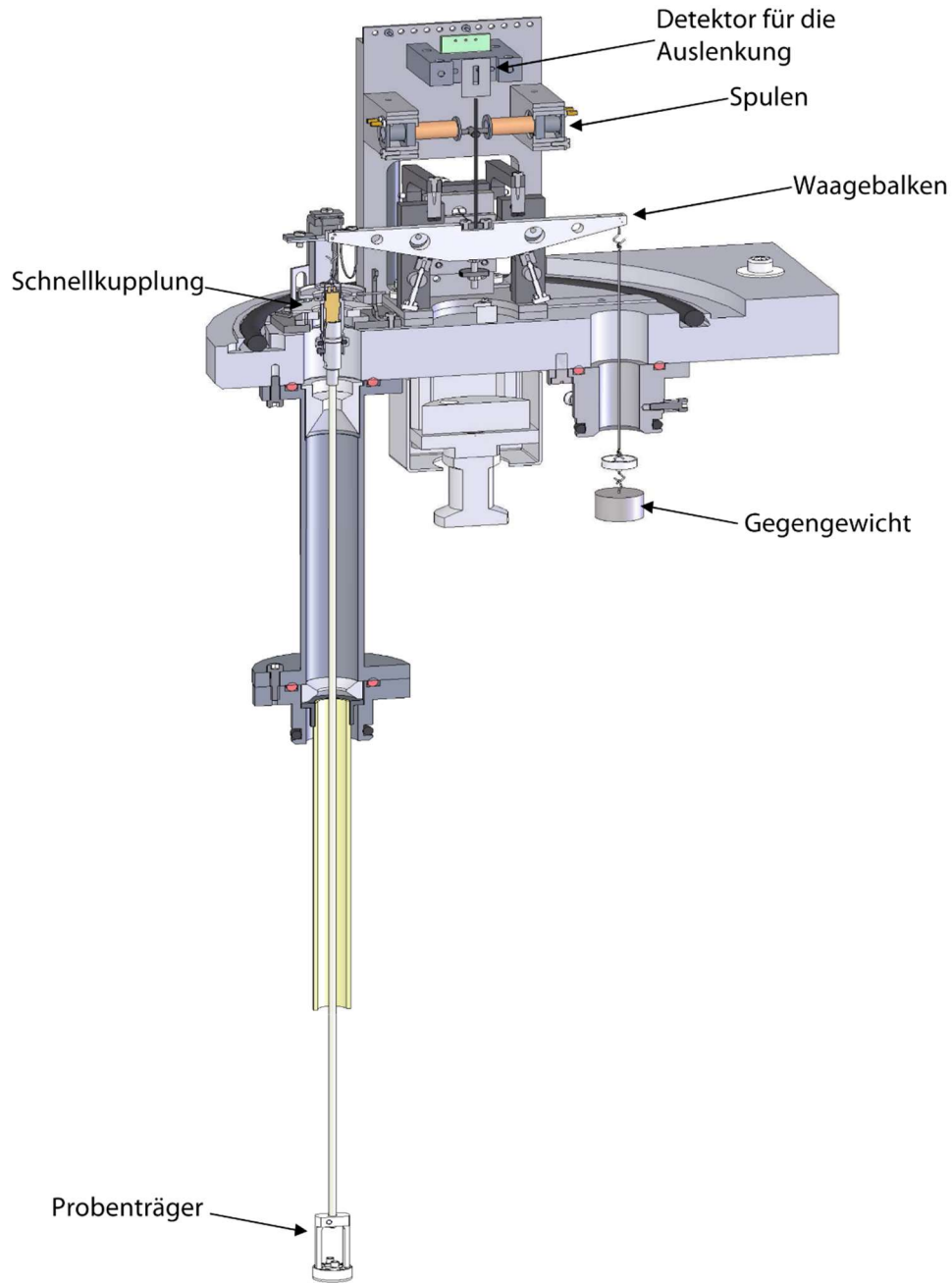
Die Messungen für diese Arbeit wurden durch Dr. Limei Klar mit einem *Renishaw inVia Raman*-Mikroskop mit einem HeNe-Laser (633 nm) als Lichtquelle durchgeführt. Für die *in-situ*-Messungen wurden die Pulverproben in einem *Linkham* Mikroskop-Probenhalter auf die jeweiligen Temperaturen erhitzt. Dieser Probenhalter ermöglicht auch das Heizen unter unterschiedlichen Atmosphären. Genutzt wurden hier Luft als oxidative oder Stickstoff als inerte Atmosphäre.

### 3.4 Thermogravimetrie

Eine der ältesten Methoden zur Analyse von Materialien sind thermogravimetrische Analysen (TGA). Hierbei handelt es sich um ein Verfahren, Veränderungen am Gewicht einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur oder der Zeit zu messen und zu interpretieren. Es können bestimmte Temperaturen gehalten oder mit diskreten Heizraten erzielt werden. In Kombination mit

der jeweiligen Atmosphäre, die inert oder reaktiv sein kann, können Rückschlüsse auf die in der Probe stattfindenden Prozesse und deren Verlauf gezogen werden. Zusätzliche Informationen können auch durch weitere Analytik, wie zum Beispiel einem Gaschromatograph mit nachgeschaltetem Massenspektrometer, gewonnen werden. Für die in dieser Arbeit präsentierten Abbildungen wurde ein *SetSys Evolution 16/18* der Firma *Setaram* genutzt. Zunächst konnten erste Materialtests durchgeführt werden. In den ersten sechs Monaten des Betriebs dienten diese wiederholten Tests dazu, sich mit dem Gerät und dessen Software vertraut zu machen. Von entscheidender Bedeutung ist bei diesem Gerät nicht nur die genaue Planung der Experimente und die sorgfältige Ausführung, sondern auch die Wahl der richtigen Referenzmessung. In den sechs Monaten wurden mehrere Varianten der Erstellung von Basislinien und der Datenbearbeitung getestet (siehe letzter Abschnitt in diesem Kapitel) und Routinen entwickelt, welche für Metalloxide angewendet werden können. Aufgrund der einzigartigen Anordnung des Waagebalkens, in dem die Probe und das Gegengewicht sich zwar im selben Gas, aber nicht auf derselben Temperatur befinden, erfahren der Probenhalter und das Gegengewicht einen unterschiedlichen, temperaturabhängigen Auftrieb. Diese Anordnung ermöglicht dem Gerät zwar, auch korrosive Gase (zum Beispiel HCl oder H<sub>2</sub>) in den Ofenraum einzuleiten und damit auch unter diesen Bedingungen Daten sammeln zu können, jedoch erhöht es den Aufwand bei der Konzeption der Experimente und der Datenauswertung. Dies begründet den hohen zeitlichen Aufwand in der Erstellung der Routinen und Messungen.

Das *SetSys Evolution 16/18* ist in der Standard-Konfiguration für Temperaturen bis zu 1600 °C in inerter oder oxidativer Atmosphäre ausgelegt. Die Wägeeinrichtung sitzt oberhalb des Ofens und funktioniert nach dem Prinzip eines Waagebalkens, welcher mittels elektrischer Spulen in neutraler Position gehalten wird. Verwendet wird ein Probenträger der Version *protected*, welche komplett mit Keramik ummantelt ist. Dieser Träger ist mit einer Schnellkupplung am Waagebalken befestigt (Abbildung 3.12) und besitzt ein Thermoelement vom Typ *S* (Pt / PtRh 10%). Von diesem ist ein zweites in den Ofen eingebaut, um die Ofentemperatur aufnehmen zu können. Unter reduktiven Bedingungen (H<sub>2</sub>-Atmosphäre) sind Temperaturen bis 1000 °C erreichbar. Über einen optischen Detektor (LED und Photodiode) wird die Auslenkung des Waagebalkens bestimmt. Schon die kleinste Auslenkung führt dazu, dass die Elektronik des Gerätes mittels der Spulen oberhalb des Waagebalkens diesen wieder zentriert. Die Messgröße, die später als eine Masseänderung angezeigt wird, ist die Spannung an der Spule, die zur Aufrechterhaltung der Mittellage nötig ist.



**Abbildung 3.12: Anordnung Wägesystems mit Probenträger, Wägebalken und Gegengewicht innerhalb des SetSys Evolution 16/18<sup>[98]</sup>.**

Das Gesamtsystem (Abbildung 3.13) besteht aus einem wassergekühlten Ofen, welcher durch einen integrierten Massenflussregler (MFC, engl.: *mass flow controller*) mit einem Gas versorgt wird. Die Gase Luft, Sauerstoff, Argon oder Wasserstoff sind am Gerät angeschlossen. Die Steuerung des Ofens und des MFCs geschieht über einen PC mit der Software *Calisto* des Herstellers *Setaram*. Die Probe befindet sich in einem kleinen Tiegel, welcher auf dem Probenträger steht. Dieser Probenträger ist am Waagebalken fixiert und hängt bis in den Ofenraum, in dem auf diese Weise die Probe platziert wird, herunter. Zusätzlich ist am Ofenraum eine Pumpe zur Reinigung

des Systems von Gasen angeschlossen. Diese kann zur Entfernung von Gasen oder zum Betrieb des TGA unter Vakuum genutzt werden.

Das jeweilige Gas im Ofenraum hat eine große Auswirkung auf das Messsignal. Die Dichte eines Gases ist abhängig von seiner Zusammensetzung und seiner Temperatur. So sinkt die Dichte  $\rho$  mit steigender Temperatur  $T$  (siehe Gleichung 3.8;  $p$  entspricht dem Druck,  $R_s$  der speziellen Gas-konstante, Gleichung des idealen Gases in seiner intensiven Form).

$$\rho = \frac{p}{T \cdot R_s} \quad (3.8)$$

$$F_A = g \cdot \rho \cdot V \quad (3.9)$$

Dies wirkt sich durch die Anordnung der Probe und des Wägebalkens auf die Messung aus. Sinkt bei steigender Temperatur die Dichte des Gases im Ofen, so verringert sich auch die Auftriebskraft  $F_A$  (Gleichung 3.9, mit der Gravitationskonstanten  $g$  und dem Volumen  $V$ ). Eine verminderte Auftriebskraft hat zur Folge, dass der gesamte Probenträger tiefer in den Ofen sinkt und schwerer erscheint. Dieser Effekt muss durch Subtraktion einer Basislinie korrigiert werden<sup>[99]</sup>. Eine solche Basislinie muss mit demselben Temperaturprogramm und derselben Atmosphäre, jedoch mit einem leeren Tiegel aufgenommen werden. Wird ein irreversibler Prozess untersucht, so kann es vonnöten sein, dass für die Basislinie das gleiche Programm mit der Probe zweimal durchgeführt werden muss. Im ersten Durchgang läuft der irreversible Prozess ab, sodass im zweiten Durchgang nur die Änderungen des Auftriebs aufgenommen werden. Im Nachgang der Messungen wird von der TG-Kurve die Basislinie (zweiter Durchgang) subtrahiert. Dieser Vorgang birgt allerdings die Gefahr, dass die Auswertung stark fehlerbelastet ist. Schwankungen im TG-Signal können durch Schwingungen im umgebenden Gebäude oder Druckschwankungen des Trägergases entstehen. Letztere können pulsartig sein oder eine Drift auslösen, die den Nullpunkt des TG-Signals verschiebt. Diese Schwankungen können nach der Korrektur der Basislinie die Messung verfälschen. Daher müssen Messungen mit großer Vorsicht aufgenommen werden.

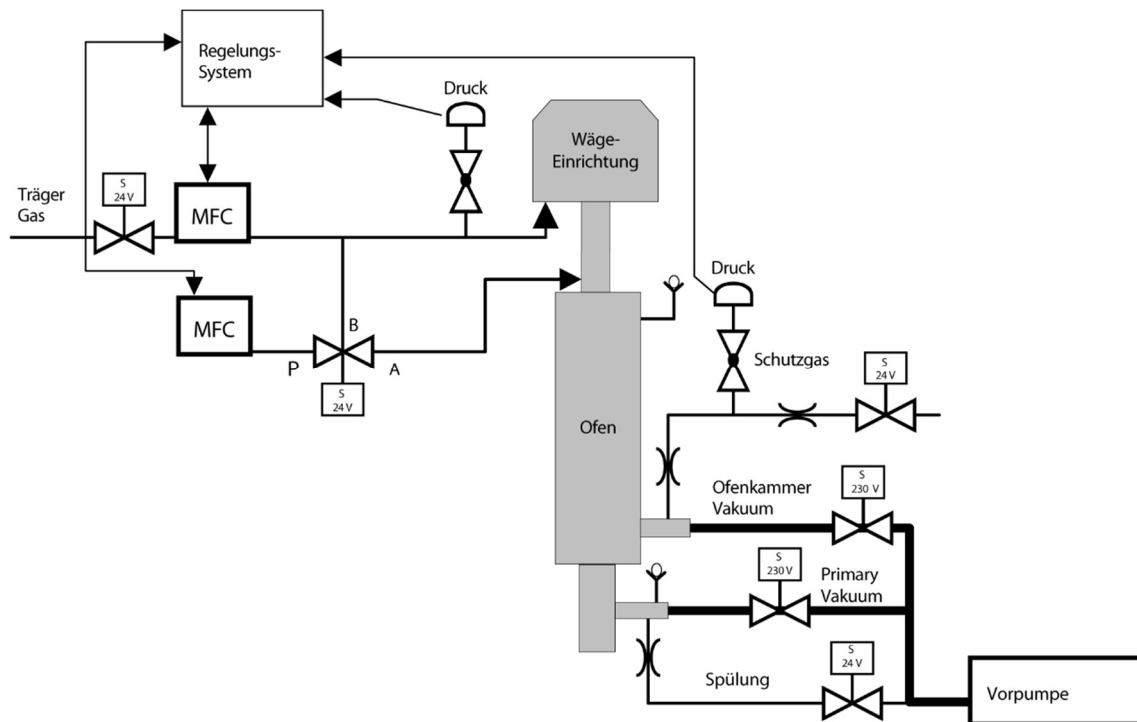


Abbildung 3.13: Schematischer Aufbau der Setaram SetSys Evolution 16/18<sup>[98]</sup>.

### 3.5 Physisorption

Um die Bestimmung der Oberfläche einer geometrisch nicht bekannten Probe zu bestimmen, benötigt man eine Methode, welche auch Zugang zu feinsten Poren einer Probe besitzt. Eine in der Materialcharakterisierung sehr häufig verwendete Methode ist die Physisorption. Genutzt wird hierzu hauptsächlich Stickstoff ( $N_2$ ), aber auch Argon, Krypton (speziell für kleine Oberflächen) oder Kohlenstoffdioxid werden für Spezialanwendungen verwendet. In der Physisorption wird bei konstanter Temperatur ( $\sim 77$  K für  $N_2$ ) die Menge an adsorbiertem Gas in Abhängigkeit des relativen Drucks ( $p/p_0$ ) gemessen<sup>[100,101]</sup>. Der absolute Druck  $p$  im Probenröhrchen wird auf den Sättigungsdampfdruck des Messgases ( $p_0$ ) bei der Messtemperatur normiert. Für die Auswertung der Isotherme gibt es mehrere Methoden zur Auswahl, eine gebräuchliche ist die nach *Brunauer, Emmet und Teller* (BET). Unter der Annahme, dass die Gasmoleküle in mehreren Schichten auf der Probe adsorbieren können, solange die unteren Schichten immer voll besetzt sind und dass alle Adsorptionsplätze einer Schicht gleichwertig sind, sowie keine Wechselwirkungen zwischen den Plätzen vorhanden sind, kann die Menge des adsorbierten Gases mit folgender Gleichung bestimmt werden:

$$\frac{p/p_0}{(1 - p/p_0) \cdot V} = \frac{c - 1}{c \cdot V_m} \cdot p/p_0 + \frac{1}{c \cdot V_m} \quad (3.10)$$

Der Relativdruck wird mit dem Volumen des Adsorbats  $V$ , dem Volumen einer Monolage  $V_m$  und einer Variablen  $c$  ins Verhältnis gesetzt. Hieraus kann mittels des Platzbedarfes  $\sigma_m$  eines Gasmoleküls die Oberfläche der Probe berechnet werden. Im Fall von  $N_2$  wird ein Platzbedarf von  $0,162$  nm<sup>2</sup> angenommen. Die Variable  $c$  enthält Daten zur Standarddesorptionsenthalpie  $\Delta_{De}H^\ominus$  und der Standardverdampfungsenthalpie  $\Delta_vH^\ominus$  des Gases:

$$c \approx e^{\frac{\Delta_{De}H^\ominus - \Delta_vH^\ominus}{RT}} \quad (3.11)$$

Wird die linke Seite der Gleichung 3.10 gegen den Relativdruck aufgetragen, so können  $c$  und  $V_m$  bestimmt werden. Aus diesen Daten kann die spezifische Oberfläche  $a_s(\text{BET})$  nach Gleichung 3.12 berechnet werden.

$$a_s(\text{BET}) = \frac{V_m N_A \sigma_m}{m} \quad (3.12)$$

Die Messungen für diese Arbeit wurden in einer *Quadratorb* der Firma *Quantachrome* durchgeführt und mit der zugehörigen Software *Quantachrome ASiQwin 4.0* ausgewertet. Die Proben wurden vor den Messungen zwischen 20 und 24 Stunden bei  $120$  °C ausgeheizt.

## 3.6 Katalytische Aktivität

### 3.6.1 Deacon-Reaktor

Um die unterschiedlichen Proben auf ihre katalytische Aktivität testen zu können, wurde ein Festbetteaktor zur HCl-Oxidation genutzt. Diese Art von Reaktoren wird sehr oft in der heterogenen Katalyse benutzt, da der Katalysator während der Reaktion ortsfest bleibt und nicht vom Reaktionsgemisch abgetrennt werden muss. Genutzt wurde ein Reaktor, welcher von *Christian H. Kanzler* in der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. Over* konzipiert und aufgebaut wurde. Dieser Aufbau ist in Abbildung 3.15 schematisch dargestellt. Er besteht aus einer Gasversorgung, dem Reaktor mit Ofen, einem UV/Vis-Spektrometer zur Quantifizierung des Chlors und einer Waschflasche zur Neutralisation von überschüssigem HCl im Gasstrom. Die Gasversorgung besteht aus elektronisch gesteuerten MFC (Gerätetyp *1179B* der Firma *MKS*), welche die Gase Argon (Ar), Sauerstoff ( $O_2$ ) und Chlorwasserstoff (HCl) in ihrem Durchfluss regeln. Gespeist werden die jeweiligen Gase aus Gasflaschen (*AirLiquide*, Reinheit in Klammern: HCl (4.5),  $O_2$  (4.8) und Ar (5.0)). Die Gasströme der Massenflussregler werden zusammengeführt und durch den Reaktor geleitet. Der Produktstrom wird nach dem Reaktor in einem Kühler abgekühlt, um entstandenes Wasser zu entfernen. Sollte Wasser in der Zelle des UV/Vis-Spektrometers kondensieren, so könnte der Gasstrom blockiert oder die Messung durch Akkumulation von Chlor in den Wassertropfen verfälscht werden. Die Messzelle zur Quantifizierung des entstandenen Chlors besteht aus einer Z-förmigen Flusszelle (*Mikropak FIALab SMA Z-Cell*, Abbildung 3.14) für den Gasstrom.

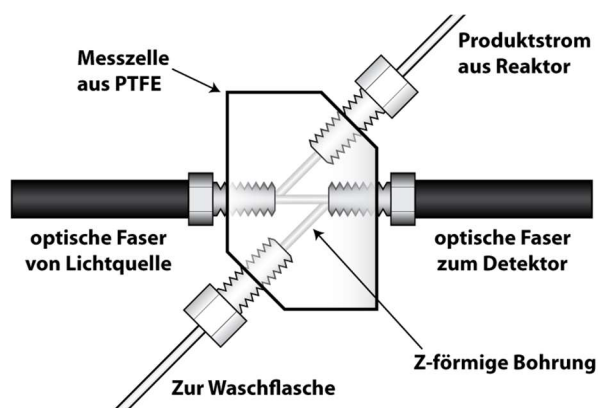


Abbildung 3.14: Schematischer Aufbau der Flusszelle zur Detektion des Chlorgehaltes.

Diese besteht aus Polytetrafluorethylen (PTFE, auch Teflon<sup>®</sup>) und besitzt eine optische Weglänge von 50 mm. Als Lichtquelle wird eine Deuteriumlampe (*Mikropak DH-2000-BAL*) genutzt, deren



Licht über optische Fasern (Glasfaser) zur Messzelle und von dort zu einem Spektrometer (*Ocean Optics USB4000*) geführt wird. Das Spektrometer ist auf eine Wellenlänge von  $\lambda_{\max} = 329 \text{ nm}$  eingestellt. Bei dieser Wellenlänge besitzt Chlor ein Absorptionsmaximum des Lichtes. Bevor die Abgase des Reaktors in den Abzug geleitet werden, wird überschüssiges HCl in einer Waschflasche neutralisiert.

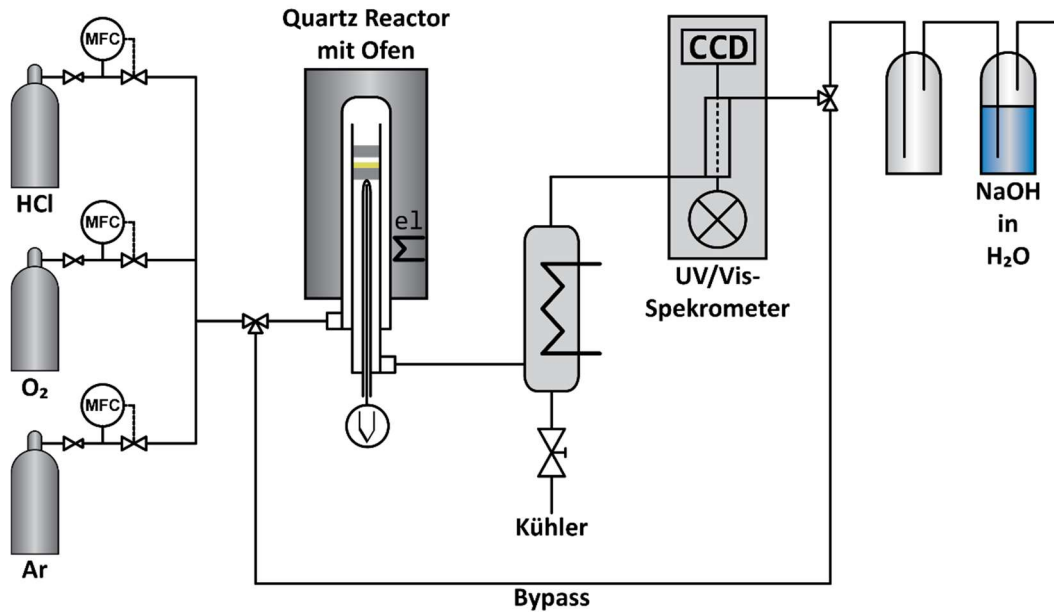


Abbildung 3.15: Schematischer Aufbau des Deacon-Reaktors.

Die Daten werden von einem Computer gespeichert. Hierzu wurde durch *Kanzler* ein *LabView*-Programm (Version 8.6) erstellt, welches die Temperaturen des Ofens und des Katalysatorbetts regelt und aufzeichnet, eine Dunkelmessung ( $I_{\text{Dunkel}}$ , geschlossene Blende an der Lichtquelle), eine Referenzmessung ( $I_{\text{Ref}}$ , Intensität der Lichtquelle ohne Chlor im System) aufnimmt und schließlich die gemessene Intensität ( $I_{\text{Mess}}$ ) als Funktion der Zeit darstellt und auch speichert. Diese Messdaten werden im Anschluss mit Hilfe des Programms *Origin 9.0* ausgewertet. Hierzu wird zunächst  $I_{\text{Ref}}$  korrigiert. Die Gesamtintensität der Lichtquelle sinkt über die Nutzungsdauer. Daher wird  $I_{\text{Ref}}$  nach der Messung erneut gemessen und linear zwischen Start- und Endpunkt der Messung interpoliert. Die Annahme, dass die Intensität der Lichtquelle linear abnimmt, ist für die Lebensdauer der Quelle ausreichend genau. Ist die Lebensdauer der Lichtquelle erschöpft, so bricht die Intensität stark zusammen. Die Chlor-Konzentration im Produktstrom des Reaktors ( $c_{\text{Cl}_2}$ ) wird damit über die Gleichung 3.13 berechnet. Die Zellkonstante  $K_Z$  wurde durch Titration kalibriert.

$$c_{\text{Cl}_2} = K_Z \left( \log \left( \frac{(I_{\text{Ref}} - I_{\text{Dunkel}})}{(I_{\text{Mess}} - I_{\text{Dunkel}})} \right) \right) \quad (3.13)$$

Im nächsten Schritt wird aus der Chlor-Konzentration der Umsatz des HCl im Produktstrom berechnet. Hierzu wird eine empirische Gleichung (3.14, entwickelt von *Dr. Nikolay Tarabanko*) genutzt. Sie beinhaltet die Konzentration von HCl im Gasstrom ( $c_{\text{HCl,Gas}}$ ) und die Konzentration des Wassers, welches im Kühler kondensiert. Das Wasser wird zum einen aus dem Volumenstrom des Abgases entfernt, was den Gesamtfluss verringert und absorbiert zum anderen auch gewisse Mengen an  $\text{Cl}_2$  und HCl, welche dann nicht mehr zur Detektion in der Flusszelle bereitstehen.

$$X_{\text{HCl}} = \frac{-12 c_{\text{Cl}_2}}{[c_{\text{HCl,Gas}} (8 c_{\text{Wasser,Kühler}} - 11 c_{\text{Cl}_2} - 6)]} \quad (3.14)$$

Der Umsatz von HCl wird mittels Gleichung 3.15 in den Gesamtausstoß an Chlorgas umgerechnet.

$$\text{Cl}_{2\text{Aus}} = 0,5 X_{\text{HCl}} Q_{\text{ges}} c_{\text{HCl,Gas}} \quad (3.15)$$

$Q_{\text{ges}}$  stellt hier den gesamten Fluss durch den Reaktor dar. Die reine Menge an ausgestoßenem Chlorgas ist jedoch eine Größe, welche nur schlecht mit der Literatur vergleichbar ist, da sie von der Reaktorgröße, der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches, der spezifischen Oberfläche und der Masse der Probe abhängig ist. Aus diesem Grund wird die Ausbeute, bezogen auf die Zeit und Katalysatormasse  $m_{\text{Kat}}$  berechnet (Gleichung 3.16) und als *space time yield* (STY) angegeben.

$$\text{STY} [\text{mol kg}^{-1} \text{ h}^{-1}] = \frac{\text{Cl}_{2\text{Aus}} [\text{mol}] 60}{22,4 \cdot 10^3 [\text{h}] m_{\text{Kat}} [\text{kg}]} \quad (3.16)$$

Um eine Probe auch im inerten Gasstrom hochheizen oder abkühlen zu können, ist zusätzlich ein Bypass installiert worden. Mithilfe dieser Leitung können die reaktiven Gase auf das richtige Mischungsverhältnis eingestellt werden, während der Reaktor unter Ar-Atmosphäre erhitzt wird. Erst wenn die gewünschte Temperatur erreicht ist, werden die reaktiven Gase mit dem Trägergas Ar gemischt und über die Probe geleitet. Soll die Probe nach der Reaktion erst gereinigt und dann abgekühlt werden, ist dies ebenfalls über den Bypass möglich. Die reaktiven Gase werden umgeleitet, sodass sehr schnell auf einen reinen Ar-Strom umgestellt werden kann. Parallel zum Abkühlen können dann die MFCs der reaktiven Gase gespült werden, ohne dass dieses Spülgas über die Probe geleitet wird. Hierdurch kann auch mit höheren Volumenströmen gespült werden, was die Effizienz des Spülvorgangs erhöht.

**Exkurs:**

Die STY ist eine aus der chemischen Industrie bekannte Größe. Sie ermöglicht den Vergleich von industriell genutzten Katalysatoren auf Basis der Katalysatormasse, wodurch die Investitionskosten pro erzeugter Produktmenge berechnet werden können. Für akademische Fragestellungen ist die Einheit STY zur Bewertung von Materialien zur Katalyse nicht uneingeschränkt sinnvoll. Werden Materialeigenschaften untersucht, sind die Materialkosten nicht von primärem Interesse. Heterogene katalysierte Prozesse finden an katalytisch aktiven Zentren statt. Diese befinden sich an der Oberfläche des Katalysators. Eine Normierung der katalytischen Aktivität auf die Anzahl der aktiven Zentren gibt also die tatsächliche Aktivität, unabhängig von der Materialmenge an. Da das jeweils aktive Zentrum oft nicht genau bekannt ist, kann seine Häufigkeit jedoch nicht immer quantifiziert werden. In diesen Fällen wird davon ausgegangen, dass die Anzahl der Zentren proportional zu der spezifischen Oberfläche ist. Die STY kann so auf die spezifische Oberfläche normiert und in eine Größe umgewandelt werden, welche unabhängig von der Probenmenge ist. Diese wird als STY<sub>a</sub> bezeichnet.

**3.6.2 CO-Oxidation**

Neben der *Deacon*-Reaktion wurden die  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ -Mischoxide auch zur Katalyse einer zweiten Reaktion genutzt. Auch diese Oxidationsreaktion wurde in Abhängigkeit von der Kristallstruktur mit der OSC verglichen. So kann eine Aussage darüber getroffen werden, ob eine hohe OSC einen positiven Einfluss auf die katalytische Aktivität in einer Oxidationsreaktion besitzt, oder Aktivität und OSC unabhängige Deskriptoren sind. Als zweite Reaktion wurde die Oxidation von Kohlenmonoxid (CO) gewählt. Diese Messungen wurden von Hava Camuka und Omeir Khalid durchgeführt. Als eine der einfachsten Oxidationsreaktionen wird sie oft zur Bestimmung katalytischer Aktivität von Materialien genutzt. Der Messaufbau besteht aus einer Gasversorgung, einem Quarzrohr als Reaktor, welches durch einen Ofen geheizt wird und einem nachgeschalteten Analysator. Die Ausstattung im Ofenraum der Arbeitsgruppe *Prof. Dr. Janek* stellt die benötigten Gase Ar, CO und O<sub>2</sub> bereit. Die durch MFC geregelten Durchflussmengen betrugen 46,5 sccm für Ar, 2,5 sccm für O<sub>2</sub> und 1 sccm für CO. Diese Gase wurden mit einem Gesamtfluss von 50 sccm über den erhitzten Katalysator geleitet und der Produktstrom durch einen Gasanalysator (*Emerson Process Management GmbH & Co OHG, X-Stream X2*) analysiert. Der *X-Stream X2* ist ein optischer Analysator und nutzt die Absorption der beteiligten Gase im infraroten (IR) und ultravioletten (UV) Spektrum des Lichtes. Gesteuert wird der Analysator durch die mitgelieferte

Software *WinStream*. Die im Textformat aufgenommenen Daten können im Anschluss ausgewertet werden.

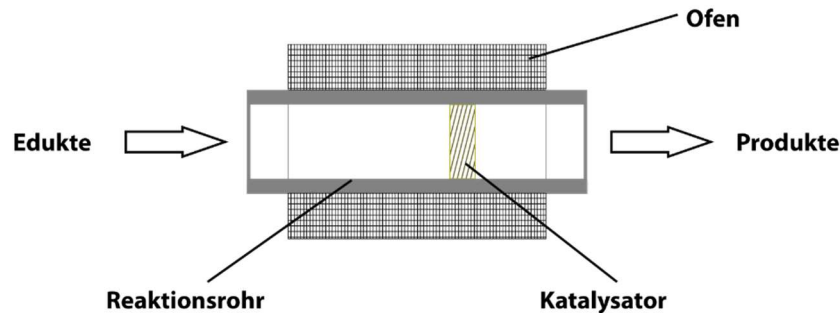


Abbildung 3.16: Schematischer Aufbau des CO-Reaktors. Dieser besteht aus einem Quarzrohr mit dem Katalysator, welches sich in einem kleinen Ofen befindet. Durch dieses Reaktionsrohr wird das Reaktionsgemisch geleitet.

## 3.7 Messungen zur Sauerstoffspeicherkapazität

### 3.7.1 Allgemeine Informationen zur Sauerstoffspeicherkapazität

Die Bestimmung der Sauerstoffspeicherkapazität (OSC) eines Materials erfordert zunächst die Definition der Randbedingungen, innerhalb derer die Messung und Auswertung vollzogen werden soll. Die OSC ist eine Größe, welche von der Probenpräparation und Probenbehandlung abhängig ist. Die Ergebnisse können mit der Menge oder spezifischen Oberfläche der Probe variieren. Abhängig ist die OSC von äußeren Bedingungen, wie der Ofen-Atmosphäre (reduktiv oder oxidativ), der Messtemperatur und der Vorgeschichte der Probe. So kann die gemessene OSC zum Beispiel unterschiedlich ausfallen, wenn Wasserstoff oder Kohlenmonoxid als Reduktionsmittel genutzt werden, oder die Probe lediglich unter Vakuum geheizt wird. Nicht aber nur der Aufbau des Experiments beeinflusst das Messergebnis, sondern auch der Umgang mit dem Messaufbau. Wird zum Beispiel die Dauer des Gaspulses im Bereich von wenigen Sekunden (ca. 0-4 s) gehalten und abwechselnd eine reduktive oder oxidative Atmosphäre bereitgestellt, so wird das dynamische Pufferverhalten des Materials untersucht. Diese dynamische Speicherkapazität wird in dieser Arbeit weiterhin als OSC bezeichnet. Wird aber das Material durch längere Phasen reduziert ( $>8$  s) und wieder oxidiert, so spricht man von der totalen reversiblen Reduzierbarkeit eines Materials, im Folgenden als OSCc (engl.: *OSC complete*) bezeichnet. Außer Acht gelassen

werden sollen hier Prozesse, die irreversible Veränderungen an der Probe hervorrufen. Die Bestimmung der OSC/OSCc-Werte kann durch unterschiedliche Methoden geschehen. Eine sehr gängige Methode zur Bestimmung der Reduktions- und Oxidationsfähigkeit eines Materials ist die der temperaturprogrammierten Reduktion (TPR) beziehungsweise Oxidation (TPO). Unter reduktiver oder oxidativer Atmosphäre wird die Probe erhitzt. Durch die stetige Messung der Gaszusammensetzung kann die Menge des durch die Probe aufgenommenen Gases quantifiziert werden. Geeignete Detektoren sind zum Beispiel Massenspektrometer oder Wärmeleitfähigkeitsdetektoren. Für große Probenmengen oder Materialien mit großer OSC ist die Anwendung eines TGA mit hoher Genauigkeit in der Gewichtsbestimmung möglich. Die Abgabe und Aufnahme von Sauerstoff kann in diesem Fall gravimetrisch bestimmt werden.

### 3.7.2 Messaufbau zur Bestimmung der Sauerstoffspeicherkapazität

Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurden in einem Reaktor (Abbildung 3.17) durchgeführt, welcher durch *Dr. Nikolay Tarabanko* konzipiert und in Betrieb genommen wurde. Dieser Aufbau basiert auf den Experimenten von *D. Duprez* und *C. Descorme* (Kapitel 7 des Cer-Oxid-Buchs von *Trovarelli*<sup>[2]</sup>) und ermöglicht schon bei geringen Probenmengen eine sehr genaue Bestimmung der OSC. Eine durch einen Ofen beheizte Probe (standardmäßig 430 °C, zur Betrachtung der OSC/OSCc bei den Bedingungen der *Deacon*-Reaktion) wird im Argon-Strom auf einem Bett aus Quarzwolle gelagert. Das Reaktorgehäuse besteht aus rostfreiem Edelstahl (6 mm äußerer Durchmesser am Reaktorrohr und 3 mm für die Zu- und Ableitungen im Bereich des Ofens) und wird mittels Klemmringverbindungen (Firma *Swagelok*) miteinander verbunden.

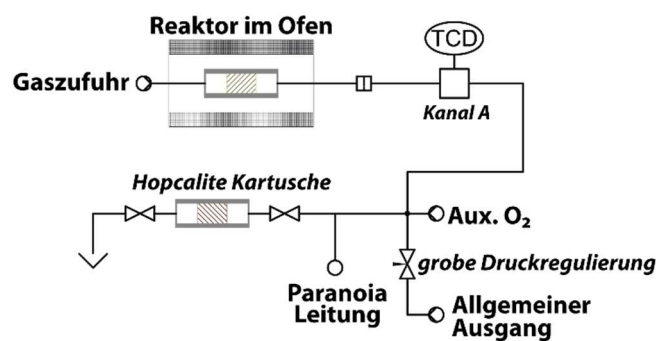


Abbildung 3.17: Aufbau-Schema des OSC-Reaktors. Mit Reaktorrohr im Ofen, nachgeschaltetem TCD und anschließender Neutralisation über die *Hopcalite* Kartusche. Zur effizienten Neutralisation steht zusätzlicher Sauerstoff über „Aux. O<sub>2</sub>“ zur Verfügung. Über ein Ventil kann der Gegendruck im Reaktor grob reguliert werden. Die „Paranoia Leitung“ dient als Schutz vor Überdruck.

Alle weiteren Gasleitungen sind aus 1,6 mm PTFE-Schläuchen gefertigt. Die Gasflussmengen werden auch hier mittels MFCs der Firma MKS (Modell 1179B) geregelt (Abbildung 3.18). Neben Argon als Träger- und Spülgas (MFC 1) stehen auch Sauerstoff (MFC 2) und Kohlenstoffmonoxid (MFC 4) zur Verfügung. Die Gasflüsse werden in einem elektronisch gesteuerten Mehrwege-Ventil (Selektor, *VICI Instruments*) in einem Ausgang mit dem Trägergas vermischt und zum Reaktor geleitet. Nachdem das Gas den Reaktor passiert hat, wird es über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD, engl.: *thermal conductivity detector*, *VICI TCD2*) und anschließend in den Abgasstrom geleitet. In einem weiteren Ausgang des Selektors werden alle nicht selektierten Ströme als Abgas gesammelt. Dieses wird zunächst über einen Katalysator zur Oxidation des restlichen CO (*Hopcalite*) und im Anschluss in den Abzug abgeleitet.

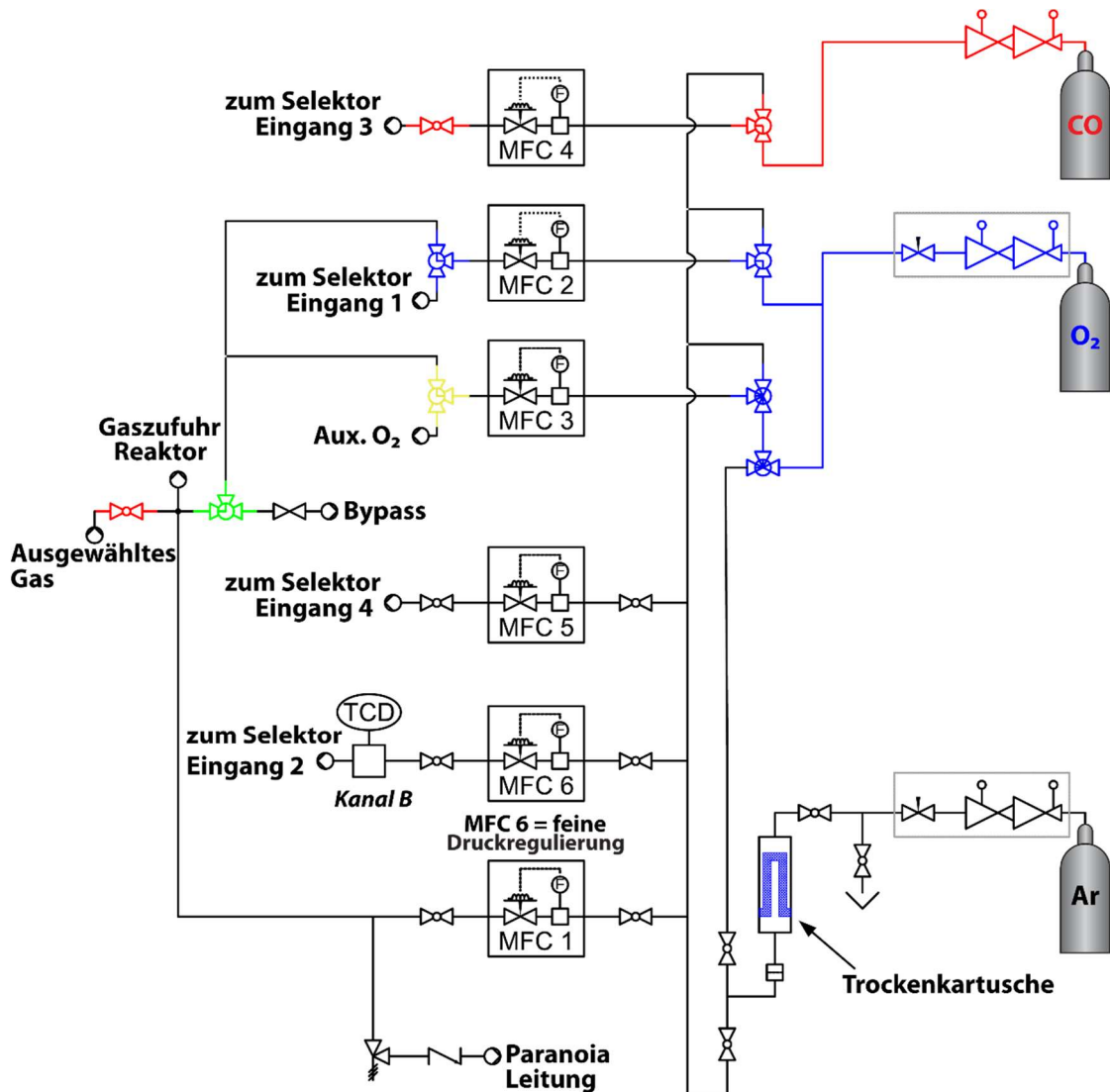


Abbildung 3.18: Gasflussschema für den OSC-Reaktor.

Neben den 3 MFCs der reaktiven Gase gibt es zwei weitere Regler (MFC 5 und MFC 6), welche Ar in den Abgasstrom leiten und für die Anpassung des Drucks im System verantwortlich sind. Der sechste MFC steuert zusätzlichen Sauerstoff (Aux O<sub>2</sub>, MFC 3), welcher ebenfalls in den Abgasstrom geleitet wird. Dieser wird zur Sicherheit durch den Katalysator *Hopcalite* geführt, um zu gewährleisten, dass das gesamte CO oxidiert wurde, bevor es in den Abzug geleitet wird. Ebenfalls der Sicherheit dient die sogenannte „Paranoia“-Leitung. Sollte der Reaktor blockiert sein, würde der Druck in den Leitungen stetig steigen. Bei einem Druck von 1,6 bar öffnet sich ein Sicherheitsventil an der „Paranoia“-Leitung und entlässt den überschüssigen Druck über einen Katalysator in den Abgasstrom. Somit bleiben alle Gasleitungen auch bei einer Blockade einer einzelnen Leitung intakt.

Die Messgröße dieses Reaktors ist ein von dem TCD ausgegebene Spannungssignal. Ein TCD misst die Wärmeleitfähigkeit eines Gases oder Gasgemischs durch die Erhaltung der Temperatur eines W/Re-Filaments. Dieses Filament befindet sich im Gasstrom (Abbildung 3.19) und wird durch die Wärmeleitfähigkeit des Gases in Richtung Zellenwand, aber auch durch die mit dem Volumenstrom weiter getragene Wärmemenge abgekühlt. Aus diesem Grund sollte ein TCD niemals mit zu hohen Durchflussmengen (> 20 sccm, Standard-Kubikzentimeter pro Minute, bezogen auf Standarddruck und 0 °C) des Messgases betrieben werden. Das TCD gibt nun die Spannung aus, die benötigt wird, um die Filamenttemperatur konstant zu halten. Verändert sich die Zusammensetzung des Gases oder der Volumenstrom, so verändert sich auch der Heizstrom des TCD und damit das aufgenommene Messsignal.

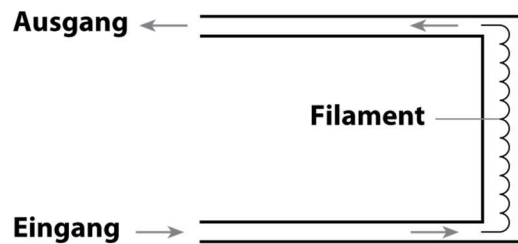


Abbildung 3.19: Innerer Aufbau eines TCD<sup>[102]</sup>.

Das Signal des reinen Trägergases wird auf Null gesetzt, sodass alle Veränderungen nur dem Unterschied im Gasgemisch zugeordnet werden können. Der Volumenstrom wird stets konstant gehalten. Das Signal ist von hier an proportional zu der Differenz der Wärmeleitfähigkeiten  $\lambda_{\text{Trä}}$  für das Trägergas und  $\lambda_{\text{Pro}}$  für das Probengas, wobei  $k$  der Proportionalitätsfaktor ist:

$$U_{\text{aus}} = k (\lambda_{\text{Trä}} - \lambda_{\text{Pro}}) \quad (3.17)$$

Befinden sich mehrere Gase im betrachteten Kanal, so kann die Zusammensetzung des Gemischs aus der Wärmeleitfähigkeit ermittelt werden. Dies ist in erster Annäherung für zu ermittelnde Konzentrationen von  $\leq 20$  Vol.-% korrekt. Für diesen Fall lässt sich die gesamte Wärmeleitfähigkeit durch eine Linearkombination aller Wärmeleitfähigkeiten der Komponenten (Komp) und deren molaren Anteil  $X$  ausdrücken:

$$\lambda = X_{\text{Trä}}\lambda_{\text{Trä}} + X_{\text{Komp1}}\lambda_{\text{Komp1}} + X_{\text{Komp2}}\lambda_{\text{Komp2}} + \dots \quad (3.18)$$

Wird zusätzlich zu dem Trägergas jedoch nur ein weiteres Gas benutzt, so ergibt sich:

$$U_{\text{aus}} = k X_{\text{Komp1}}(\lambda_{\text{Trä}} - \lambda_{\text{Komp1}}) \quad (3.19)$$

Damit ist die ausgegebene Spannung proportional zu der Konzentration der Komponente 1. Es ist zu beachten, dass der Koeffizient  $k$  proportional zur Temperaturdifferenz von Filament zu Zellenwand ist und somit sehr genau darauf geachtet werden muss, dass diese Temperaturdifferenz zwischen den Messungen nicht verändert wird. Dies erfordert auch ein sorgfältiges Vorheizen des Detektors, bevor mit einer Messung begonnen wird. Die gesamte Flussrate durch den Reaktor und das TCD wird auf 20 sccm eingestellt. Bei diesem Wert kann der schon erwähnte Austrag von Wärmemenge durch den Volumenstrom so gering wie möglich gehalten, aber auch eine gute zeitliche Auflösung der Messsignale erreicht werden. Die Aufzeichnung der Daten geschieht mittels eines Programms, welches mit *LabView Express* (Version 3.0) erstellt wurde. Es wird  $U_{\text{aus}}$  als Funktion der Zeit aufgetragen und gespeichert. Die Aufnahme des reaktiven Gases ( $\text{O}_2$ ) durch die Probe wird bestimmt, indem im Anschluss an die Messungen jeweils mehrere Referenzpeaks aufgenommen werden, mit denen die Messpunkte normiert werden. Die Referenzpeaks werden zunächst zur Erhöhung der Genauigkeit gemittelt. Betrachtet wird die gesamte Fläche des  $\text{O}_2$ -Peaks ( $A(\text{O}_2)$ ) durch Integration im Verhältnis zur Referenz ( $A(\text{Ref})$ ). Zur Berechnung der OSC wird zusätzlich aus allen Peaks der Mittelwert gebildet:

$$\text{OSC} [\mu\text{mol g}^{-1}] = \frac{10^{-6} N \bar{V} t}{V_m m} \left( 1 - \frac{A(\text{O}_2)}{A(\text{Ref})} \right) \quad (3.20)$$

Es ergibt sich aus der Anzahl der Sauerstoffatome  $N$ , dem Volumenstrom  $\bar{V}$ , der Dauer eines Peaks  $t$ , dem molaren Gasvolumen  $V_m$  und der Masse der Probe  $m$  die OSC in  $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ . Soll die OSC bestimmt werden, wird eine total reduzierte Probe ( $8 \times 10$  s-Puls mit CO, Pause durch Ar) durch eine Serie von  $\text{O}_2$ -Pulsen wieder oxidiert. In der Auswertung wird dann die gesamte Aufnahme (Summe über alle Peaks) berechnet:

$$\text{OSCc} [\mu\text{mol g}^{-1}] = \frac{10^{-6} N \bar{V} t}{V_m m} \left( 1 - \frac{\sum A(\text{O}_2)}{A(\text{Ref})} \right) \quad (3.21)$$



## 4 Präparation der Proben

Das Ausgangsmaterial zur Herstellung der  $\kappa$ -Phase ist ein Mischoxid, in welchem die Elemente Ce und Zr im Verhältnis 1:1 vorliegen. Diese Zusammensetzung ist vonnöten, um die erforderliche kationische Struktur zu synthetisieren, die für die Bildung der  $\kappa$ -Phase und ihren besonderen Eigenschaften erforderlich ist. Neben der Zusammensetzung ist auch die Homogenität der Probe ein wichtiger Faktor, der die Probenqualität beeinflusst. Dieses Kapitel wird den gesamten Synthesevorgang erläutern. Abschnitt 4.1 beginnt mit der Herstellung des homogenen Ausgangsmaterials. Abschnitt 4.2 stellt dar, wie aus diesem Material in einem Hochtemperaturverfahren die *pyr*-Phase synthetisiert wird. Dieser Schritt ist der synthetisch anspruchsvollste und ist entscheidend für die Qualität der späteren  $\kappa$ -Phase, welche im Anschluss durch milde Oxidation der *pyr*-Phase entsteht.

Zu guter Letzt präsentiert Abschnitt 4.3 ein Verfahren zur Herstellung feinsten, oxidischer Nanofasern. Mit dem sogenannten Elektrosponnen wurden Fasern aus  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  hergestellt und im Anschluss als Katalysator in der *Deacon*-Reaktion genutzt. Dieser Abschnitt fasst zunächst generelle Informationen zum Elektrosponnen zusammen. Sein zweiter Teil beschreibt die genaue Synthese der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Nanofasern.

**Tabelle 4.1: Liste der Verwendeten Chemikalien.**

Chemikalie	Reinheit / %	Hersteller
Cer(III)-Nitrat Hexahydrat $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	99,9	Sigma-Aldrich Chemie GmbH (München, DE)
Essigsäure, rein $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	100	Carl Roth GmbH & Co. KG (Karlsruhe, DE)
Ethanol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	99,9	Sigma-Aldrich Chemie GmbH (München, DE)
Methanol $\text{CH}_4\text{O}$	99,9	Sigma-Aldrich Chemie GmbH (München, DE)
Polyvinylpyrrolidon (PVP) $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$	99,99	Sigma-Aldrich Chemie GmbH (München, DE)
Zirkonium(IV)-Oxynitrat Hydrat $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	99,99	Sigma-Aldrich Chemie GmbH (München, DE)

## 4.1 Der Syntheseprozess des Mischoxids

Für die Herstellung des Mischoxids wurde ein nasschemischer Ansatz gewählt, der an die Synthese von *Pechini*<sup>[103]</sup> angelehnt ist, jedoch adaptiert wurde. Es wurden für einen Ansatz 2,5 mmol  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und 2,5 mmol  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  in 40 mL entmineralisiertem Wasser gelöst. Dieser Lösungsvorgang musste durch ein Ultraschallbad unterstützt werden. Das Bad wurde auf 60 °C vorgeheizt und wurde auf 240 W Ultraschall-Leistung eingestellt. Da das Zirkonium-Salz eine undefinierte Menge an Kristallwasser besaß, wurde es vor der Benutzung für 24 h bei 120 °C in einem Ofen getrocknet. Nicht nur, dass eine genaue Einwaage durch das Kristallwasser unmöglich ist, sondern auch die deutlich geringere Löslichkeit des ungetrockneten Salzes in Wasser machte diesen Schritt erforderlich. Die so hergestellte Salzlösung wurde mit 30 mL Essigsäure versetzt (Abbildung 4.1). In Abwandlung zur Methode nach *Pechini* wurde jedoch kein mehrwertiger Alkohol hinzugegeben. Diese Lösung wurde erneut bei 60 °C und 240 W Leistung in dem Ultraschallbad platziert, um noch vorhandene Sedimente zu lösen und eine höchstmögliche Homogenität zu erreichen.

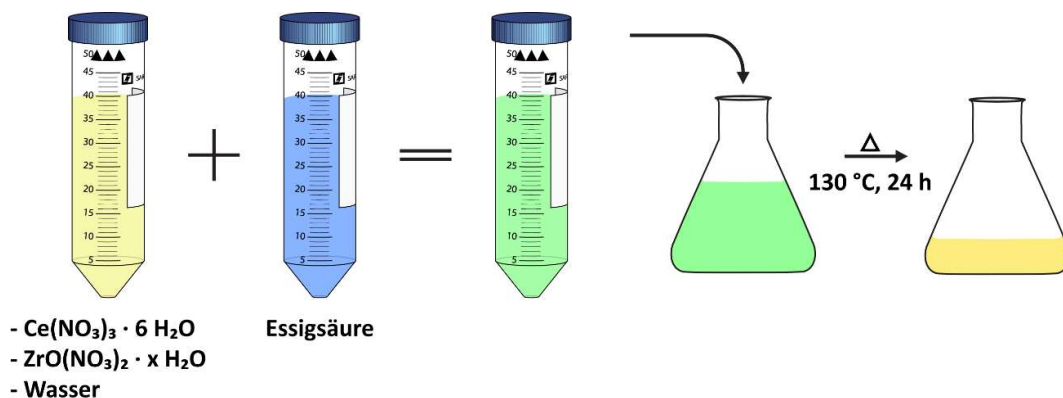


Abbildung 4.1: Nasschemische Syntheseschritte zur Herstellung von CZO.

Die so erhaltene Lösung wurde in einen Erlenmeyerkolben überführt. Dieser wurde in einem Ofen platziert und die Lösung für 24 h auf 130 °C erhitzt. Das Ergebnis aus diesem Trocknungsschritt war ein gelbliches Xerogel (schaumartiger Feststoff). Dieses konnte im Folgenden mit einem Spatel aus dem Erlenmeyerkolben herausgekratzt und in einen Keramiktiegel überführt werden. Im letzten Schritt wurde das Material mit einer Heizrampe von 3 °C/min auf 500 °C erhitzt und für vier Stunden oxidiert. Das Ergebnis ist ein hellgelbes Pulver, das  $t\text{-Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ . Die thermodynamisch stabilste Kristallstruktur des Mischoxids ist die tetragonale Phase, welche durch das *t* indiziert wird (*t*-Phase).

## 4.2 Der Syntheseprozess des $\text{pyr-Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ und $\kappa\text{-Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$

Der Herstellungsprozess der  $\kappa$ -Phase besteht aus zwei wesentlichen Schritten (Abbildung 4.2). Zunächst wird der  $t$ -Phase bei 1500 °C unter reduktiver Atmosphäre Sauerstoff entzogen und im zweiten Schritt wird dieser bei deutlich milderen Bedingungen von 600 °C wieder eingebaut. Der erste Schritt in dieser Synthese ist strukturgebend.

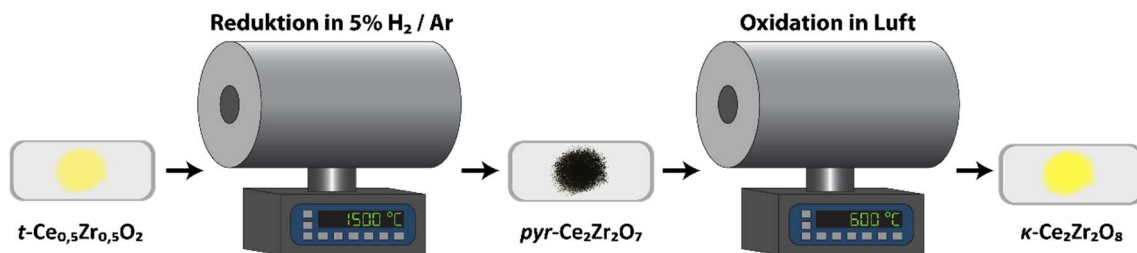


Abbildung 4.2: Herstellungsprozess der  $\kappa$ -Phase. Das  $t\text{-Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$  (links, hellgelb) wird bei 1500 °C unter reduktiver Atmosphäre für 10 Stunden reduziert. Daraus resultiert das anthrazitfarbene/schwarze  $\text{pyr-Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . Durch einen weiteren Oxidationsschritt in Luft entsteht bei 600 °C das  $\kappa\text{-Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$ .

Unter den angegebenen Bedingungen wurde das Material reduziert. Bis zu einer Temperatur von 800 °C wurde der Ofen mit Stickstoff gespült. Dies ist durch eine Vorgabe des Herstellers *Carbolite* vonnöten. Bei höheren Temperaturen wurde ein Gemisch aus 5% H<sub>2</sub> in Ar als reduktive Atmosphäre eingesetzt (Abbildung 4.3, blau/roter Bereich). Bis zu einer Temperatur von 1000 °C wurde mit einer Heizrate von 4,5 K·min<sup>-1</sup> aufgeheizt. Darüber hinaus wurde die Heizrate auf 1 K·min<sup>-1</sup> verringert, um die thermische Belastung der keramischen Bauteile innerhalb des Ofens zu reduzieren. Sobald die Zieltemperatur von 1500 °C erreicht war, wurde diese für zehn Stunden gehalten. Für diesen Syntheseschritt wurde eigens ein neuer Ofen (*Carbolite STF 16/180/E301*) in Betrieb genommen. Dieser Rohrofen ermöglicht die Höchsttemperatur von 1500 °C im Dauerbetrieb unter Verwendung verschiedener Gase innerhalb des Reaktionsrohrs. Zur Abkühlung des Ofens wurden nach dieser Zeit die Heizelemente abgeschaltet und der Ofen kühlte ohne aktive Kühlung bis auf Raumtemperatur ab. Nach der Reduktion erhält man ein anthrazitfarbiges bis schwarzes Pulver, die  $\text{pyr}$ -Phase. Für die Oxidation dieser Phase musste sie unter Luft geheizt (Abbildung 4.3, grünes Trapez) werden. Hierzu wurde die Probe unter Luft mit einer Heizrate von 3 K·min<sup>-1</sup> auf 600 °C erhitzt und auf dieser Temperatur für vier Stunden gehalten. Im Anschluss wurden auch hier die Heizelemente abgeschaltet und der Ofen wird ohne aktive Kühlung bis zur Raumtemperatur abgekühlt. Das Ergebnis des Oxidationsprozesses ist ein Pulver von stark gelber Farbe, die  $\kappa$ -Phase.

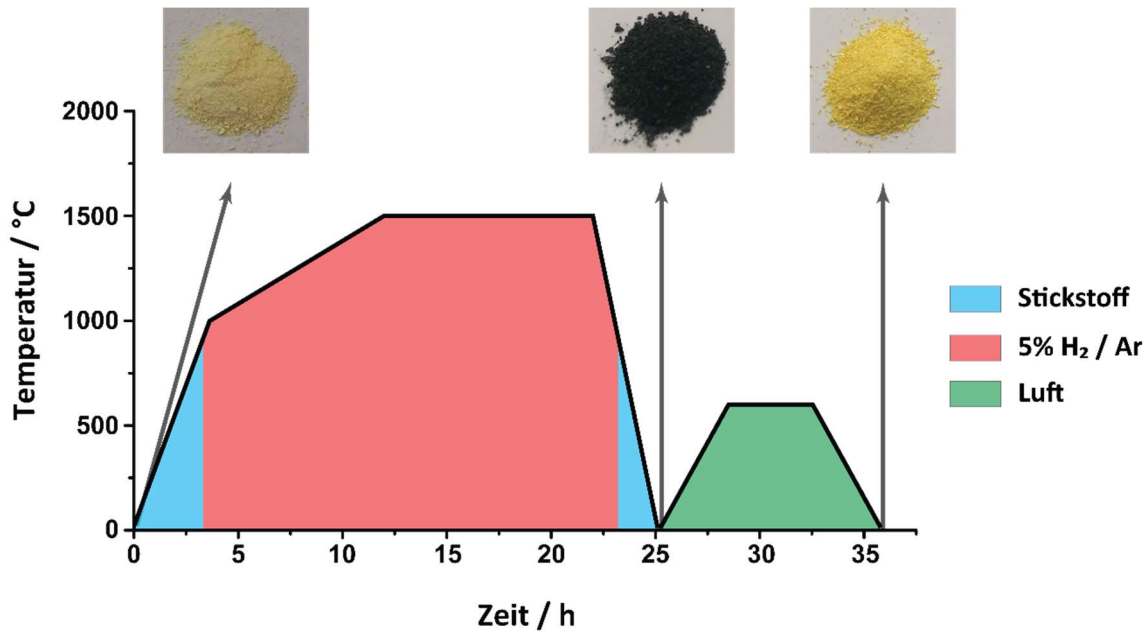


Abbildung 4.3: Heizrampen und Atmosphären zur Herstellung von *pyr*-Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (anthrazitfarbenes/schwarzes Pulver in der Mitte) und  $\kappa$ -Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (gelbes Pulver rechts). Startpunkt ist die *t*-Phase (hellgelbes Pulver links).

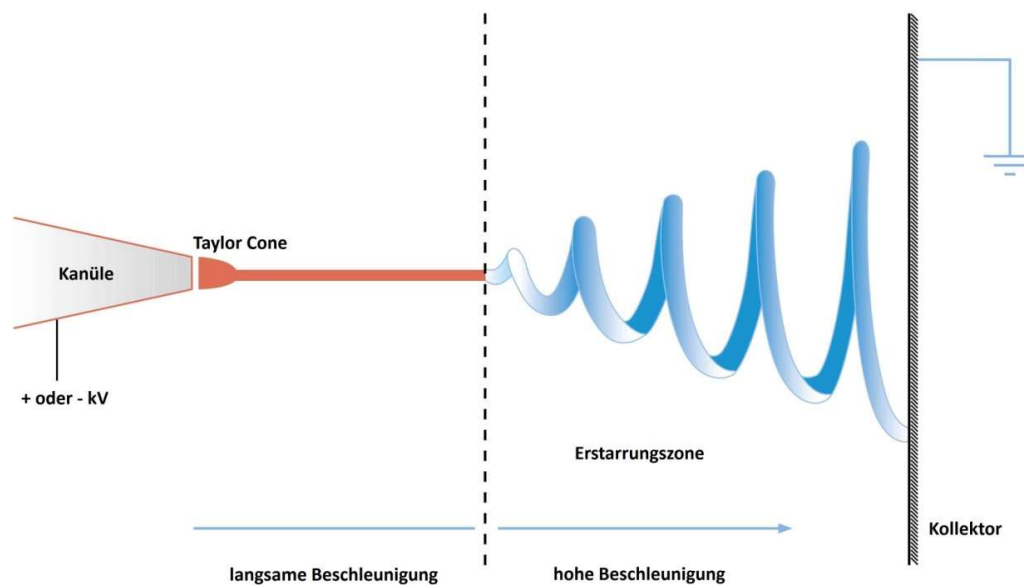
## 4.3 Elekterspinnen

### 4.3.1 Allgemeine Informationen

Nanofasern unterschiedlichster Zusammensetzungen können mit der Methode namens Elekterspinnen hergestellt werden. Diese Methode ermöglicht die Herstellung von Nanofasern nicht nur aus unterschiedlichen Polymeren oder Kompositen, sondern auch aus Metalloxiden. Die geschichtliche Entwicklung dieses Verfahrens ist an anderer Stelle zusammengestellt<sup>[104,105]</sup>.

Wird eine Hochspannung (1-30 kV) zwischen einer Flüssigkeit und einer Elektrode angelegt, so kann die elektrostatische Abstoßung der Ionen innerhalb der Flüssigkeit so groß werden, dass die Oberflächenspannung überwunden wird. Hierdurch wird ein Teil der Flüssigkeit extrahiert und durch das elektrische Feld in Richtung der Elektrode beschleunigt (Abbildung 4.4). Im Fall einer hohen Fließfähigkeit (z. B. Wasser) zerfällt die Flüssigkeit aufgrund der *Plateau-Rayleigh*-Instabilität in viele kleine Tröpfchen<sup>[104]</sup>. Dieses Phänomen ist zum Beispiel von einem nur leicht geöffneten Wasserhahn bekannt. Ist die Flüssigkeit viskos (typischerweise im Bereich von 0,1–2 Pa·s<sup>[106]</sup>), so kann diese Instabilität überwunden werden, es wird ein zusammenhängender Strahl

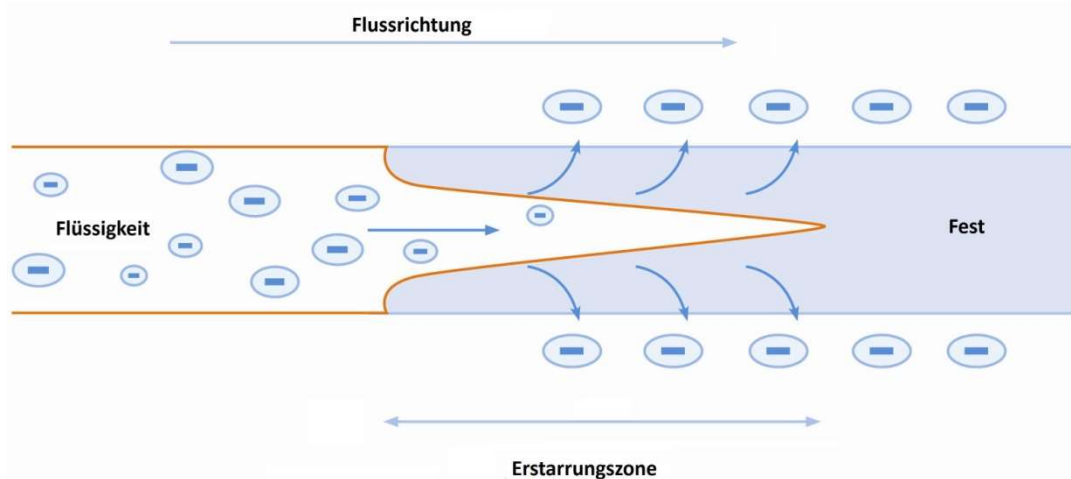
extrahiert und in Richtung Elektrode beschleunigt. Viskose Lösungen können zum Beispiel Lösungen mit Zusätzen aus gelösten Polymeren oder auch Polymerschmelzen sein. Besteht die Flüssigkeit aus in Lösungsmitteln gelösten Salzen mit Polymeren, so verdampft das Lösungsmittel in dem Extrusionsprozess und lässt Polymer-Salz-Hybridfasern zurück. Analog ist dies auch auf geschmolzene Polymere mit zusätzlich gelösten Salzen möglich, die bei der Beschleunigung in Richtung Elektrode abkühlen und erstarren. Da zur Herstellung der in dieser Arbeit präsentierten Fasern lediglich die Lösungsmittelbasierte Variante genutzt wurde, wird im Folgenden nur diese beschrieben.



**Abbildung 4.4:** Grundaufbau des Elektrospinnens, bestehend aus Kanüle, aus der die Spinnlösung gepumpt wird, und einem Kollektor. Zwischen Kanüle und Kollektor ist eine Hochspannung (1 – 30 kV) angelegt. Durch diese Spannung wird die Lösung aus dem konisch geformten Tropfen Spinnlösung (*Taylor Cone*) an der Kanüle extrahiert und in Richtung Kollektor beschleunigt. Sobald der Strahl getrocknet ist, erfährt er in der Erstarrungszone eine größere Beschleunigung und wird durch das Herumwirbeln weiter gelängt. Bild entnommen aus <sup>[107]</sup>

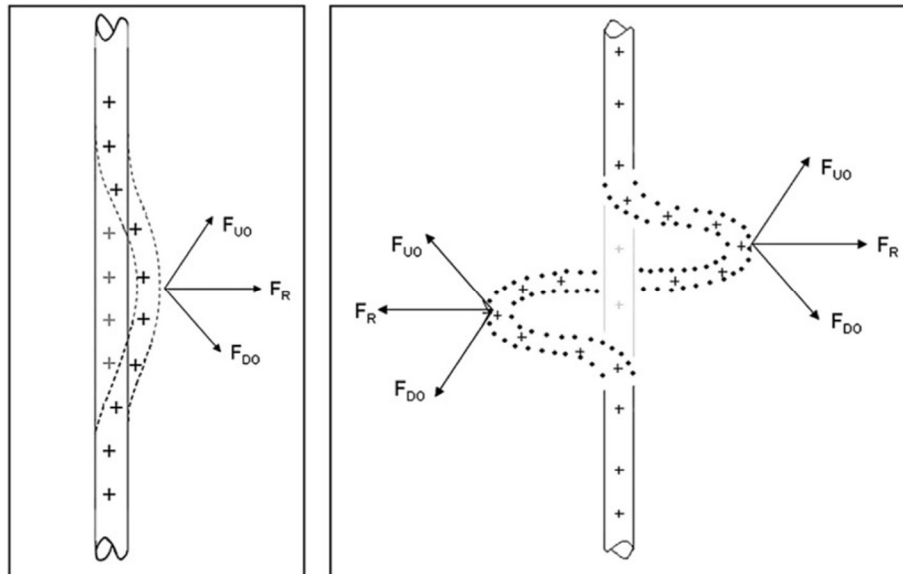
Im Labormaßstab befindet sich der Aufbau zum Elektrospinnen in einer abgeschlossenen Kammer, welche zumeist aus *Plexiglas*® (Polymethylmethacrylat) besteht. Dies ermöglicht die Einhaltung einer konstanten Temperatur sowie Luftfeuchtigkeit und ermöglicht gleichzeitig eine Beobachtung des Prozesses. Auf Veränderungen der Umgebungstemperatur und der Luftfeuchtigkeit reagiert das Elektrospinnen äußerst sensibel, da der Durchmesser und die Homogenität der Fasern sehr stark von dem Verdampfungsprozess des Lösungsmittels abhängig sind. In einer solchen Kammer befinden sich eine mit der zu verspinnenden Lösung gefüllte Spritze, welche von einer elektrisch betriebenen Spritzenpumpe bedient wird, sowie eine Gegenelektrode mit den jeweiligen elektrischen Zuleitungen. Kontaktiert wird die Lösung über die Metall-Kanüle der Spritze. Außerhalb der Kammer befindet sich die Hochspannungsversorgung. Im Spinnprozess

verformt sich die Spinnlösung an der Spitze der Kanüle konisch (der sogenannte *Taylor Cone*<sup>[108,109]</sup>). Wie in Abbildung 4.4 zu erkennen, wird aus der Spitze dieses *Taylor Cones* die Spinnlösung extrahiert und in Richtung der Gegenelektrode beschleunigt. Durch die schnelle Extraktion der Lösung werden auch Ladungen in Form von unkompensierten Ionen mitgetragen. Die radialen Komponenten der Coulomb-Wechselwirkungen treiben diese Ionen in Richtung der Oberfläche des Strahls und halten das innere der abtrocknenden Lösung elektrisch neutral<sup>[109]</sup> (Abbildung 4.5).



**Abbildung 4.5: Trocknungsvorgang des Strahls<sup>[110]</sup>. Im Trocknungsprozess wandern die mit dem Strahl transportierten Ladungen an die Oberfläche des Flüssigkeitsstrahls.**

Wird ein so getrockneter Strahl der Spinnlösung in dieser Erstarrungszone auch nur sehr leicht aus seiner Flugbahn abgelenkt, so hat dies zur Folge, dass sich die elektrischen Ladungen an der gegenüberliegenden Oberfläche nähern. Die daraus resultierenden abstoßenden Kräfte ( $F_R$ ) beschleunigen die Windungen der Faser und bewirken eine Dehnung dieser bei gleichzeitiger Verringerung des Durchmessers (siehe Abbildung 4.6), bevor die Fasern dann auf die Gegenelektrode treffen und auf dieser gesammelt werden. Erst diese Instabilitäten (engl.: *bending instabilities*) ermöglichen die Herstellung von Fasern mit einem Durchmesser im Nanometer-Bereich.



**Abbildung 4.6:** Zusammenstellung der auf eine getrocknete Spinnlösung wirkenden Kräfte<sup>[109]</sup>. Links zu Beginn der Auslenkung und rechts das Resultat durch die zusätzliche Coulomb-Abstoßung der Oberflächenladungen untereinander.  $F_R$  ist die Resultierende Kraft aus den Kräften aufwärts-nach außen ( $F_{U0}$ , engl.: *upwards, outwards*) und abwärts-nach außen ( $F_{D0}$ , engl.: *downwards, outwards*).

Sollen aus den hergestellten Hybrid-Fasern Metalloxid-Fasern hergestellt werden, so ist eine Nachbehandlung notwendig. Die Fasern werden im Ofen unter Luftatmosphäre erhitzt. Zum einen werden die unerwünschten Bestandteile, wie das Polymer oder die Gegenionen der Metallsalze, aus der Faser gebrannt. Zum anderen werden die zurückbleibenden Metalle oxidiert. Die nötige Temperatur hängt von den jeweiligen Materialien ab und kann im Bereich von 200 – 1000 °C liegen. Je nach Metalloxid sind auch höhere Oxidationstemperaturen anwendbar, jedoch ist zu testen, ob die Faserstruktur nach diesem Heizprozess noch intakt ist. Bei zu hohen Temperaturen sintert das Material zu stark zusammen und die Faserstruktur kollabiert. Mit der hier beschriebenen Methode sind die Möglichkeiten des Elektrosplennens noch nicht im Entferntesten erschöpft. Für Leser, die sich für die Herstellung von hohlen, porösen oder Kern-Schale-Fasern interessieren, sei der Vermerk auf die Literatur gestattet<sup>[105,111–115]</sup>.

### 4.3.2 Herstellung der $Ce_xZr_{1-x}O_2$ -Fasern

Zur Synthese der  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ -Fasern muss die Spinnlösung die Elemente Ce und Zr enthalten und das Lösungsmittel eine Zusammensetzung besitzen, in welcher sich sowohl die Metallsalze als auch das genutzte Polymer gut lösen lässt. Zudem muss das Lösungsmittel beim Spinnprozess in

der richtigen Geschwindigkeit verdampfen, sodass der *Taylor Cone* nicht austrocknet, die Fasern aber beim Auftreffen auf den Kollektor auch trocken genug sind, um nicht die Faserstruktur wieder zu verlieren. Dies ist mit einer Mischung aus Dimethylformamid (DMF), Methanol (MeOH) und Ethanol (EtOH) gegeben. Die Lösungsmittel wurden im Verhältnis 0,7:1:1 (DMF:MeOH:EtOH) gemischt. In 1,5 g von diesem Lösungsmittel wurden je 0,4 mmol der Salze  $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  gelöst. Diese Lösung wurde zur Komplexierung für 10 min auf 125 °C erhitzt<sup>[104,111]</sup>. Der entstandene Masseverlust wurde durch MeOH kompensiert und die Viskosität mittels Spinnpolymer angepasst. Als Spinnpolymer wurde Polyvinylpyrrolidon (PVP) genutzt. Dieses wurde zunächst in EtOH aufgelöst, um eine hohe Homogenität zu gewährleisten. Von dieser 15 Gew.-%-igen PVP-Lösung wurden dann 920 mg zu der Salzlösung hinzugefügt. Nach sorgfältiger Homogenisierung der Lösung wurden 215 mg destilliertes Wasser in die Lösung gegeben und die Lösung erneut geschüttelt. In eine Spritze umgefüllt, konnte diese Lösung versponnen werden.

Um die Größe des *Taylor Cones* während des Spinnvorgangs konstant zu halten, muss die Spritze mit einer gleichbleibenden Geschwindigkeit bedient werden. Diese Aufgabe übernimmt eine elektrisch betriebene Spritzenpumpe (Abbildung 4.7). Diese Art von Pumpen ist aus der Medizin bekannt und dient der Dosierung von Medikamenten über längere Zeiträume. Sobald die Pumpe gestartet wurde, konnte die Hochspannung eingeschaltet und damit der Spinnvorgang gestartet werden. Die relevanten Parameter des Spinnvorgangs sind der Tabelle 4.2 zu entnehmen.

**Tabelle 4.2: Parameter zur Herstellung der CZO-Nanofasern.**

Parameter	Wert
Abstand zwischen Kanüle und Kollektor	15 cm
Vorschubgeschwindigkeit	0,11 mL/h
Spannung zwischen Kanüle und Kollektor	18 kV
Luftfeuchtigkeit	22%
Temperatur in der Kammer	23 °C
Temperaturprofil der Kalzinierung	Abbildung 4.8

Zu bemerken ist, dass der Kollektor nicht geerdet war, sondern auf ein Potenzial von +2 kV eingestellt wurde. Die umgebende Spinnkammer war geerdet, sodass zwischen der Lösung und der Kammer eine Hochspannung herrschte. Die Lösung wäre ohne diesen Schritt in alle Richtungen, jedoch nicht in Richtung des Kollektors versponnen worden und die entstandenen Fasern wären in der gesamten Kammer verteilt worden. Um dies zu vermeiden, wurden die Fasern durch ein noch höheres Potenzial am Kollektor auf diesen fokussiert. Die Spinnlösung wurde auf ein Potenzial von -16 kV eingestellt.



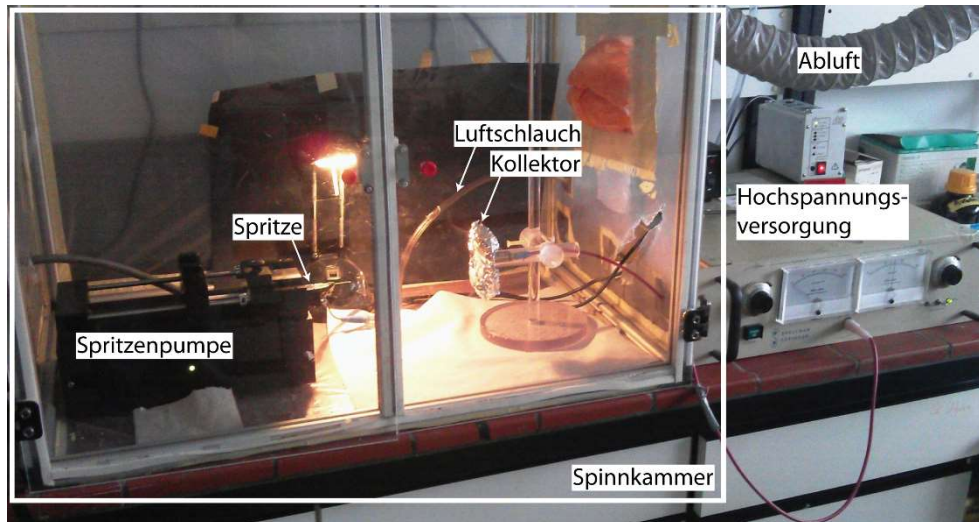


Abbildung 4.7: Aufbau der Elektrospinnkammer. Diese besteht aus Aluminiumprofilen, mit Kunststoffolie und Plexiglas®-Scheiben verschlossen, um die Luftfeuchtigkeit regulieren zu können. Die Regulierung ist über die Einleitung trockener Luft über einen transparenten Schlauch hinter dem Kollektor möglich. In der Kammer befinden sich die Spritze mit der Spinnlösung, welche von einer Spritzenpumpe bedient wird und der Kollektor. Außerhalb der Kammer befindet sich die Hochspannungsversorgung und eine Abluftabsaugung.

Nachdem die Lösung versponnen war, hatte sich eine deckende Schicht aus Fasern auf dem Kollektor gebildet, welche mittels Pinzette gelöst werden und in einem Keramiktiegel platziert werden konnte. Im letzten Schritt mussten das Polymer und die Salzreste aus der Hybridfaser entfernt werden und die Metalle oxidiert werden. Zu diesem Zweck wurden die Fasern unter Luft erhitzt. Das hierzu genutzte Temperaturprofil ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Die auf diese Weise hergestellten Nanofasern weisen eine blassgelbe Farbe auf. Lediglich die Fasern aus reinem  $\text{ZrO}_2$  sind weiß.

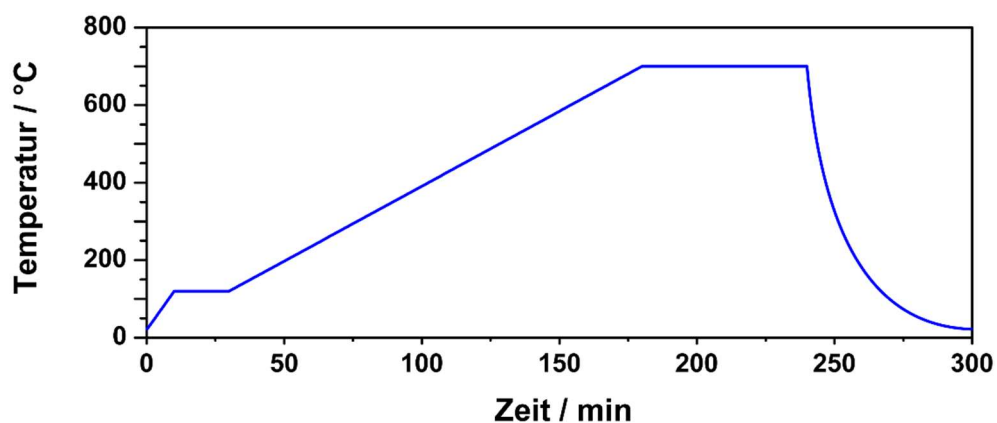


Abbildung 4.8: Temperaturprofil zur Transformation der Hybridfasern zu Metalloxidfasern. Dieser Prozess findet unter Luft statt.



## 5 Strukturelle Untersuchung der *t*-, *pyr*- und $\kappa$ -Phasen

Dieses Kapitel beleuchtet die Kristallstruktur der  $\kappa$ -Phase sowie seiner Vorstufen näher. Es beschreibt, wie die drei relevanten Phasen (*t*-, *pyr*- und  $\kappa$ -Phase) aufgebaut sind und welche physikalischen Eigenschaften sie besitzen. Es arbeitet Gemeinsamkeiten sowie Unterschiede zwischen diesen Kristallstrukturen heraus und verknüpft diese Beobachtungen mit den physikalischen Eigenschaften.

### 5.1 *t*-Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>

Die *t*-Phase ist ein blassgelbes Material. Seine Struktur kann durch eine CaF<sub>2</sub>-Struktur beschrieben werden, die entlang der *c*-Achse verzerrt ist (Raumgruppe: *P4<sub>2</sub>/nmc*, Nr. 137). Diese Verzerrung der Sauerstoffatome (Anionen) wurde in Kapitel 2.5 näher betrachtet. Mittels *Rietveld*-Verfeinerung wurde die *t*'-Phase mit den Gitterkonstanten  $a = 3,73 \text{ \AA}$  und  $c = 5,35 \text{ \AA}$  bestimmt<sup>[116]</sup>. Dies entspricht einem *c/a* Verhältnis von 1,43. Es wurde eine gemittelte Kristallitgröße der *t*-Phase von 8 nm bestimmt. Die beiden Kationen sind in dieser Raumgruppe in einem kubisch-flächenzentrierten Gitter angeordnet und statistisch über die verfügbaren Gitterplätze verteilt (Abbildung 5.1). Umgeben sind die Kationen jeweils von acht Anionen.

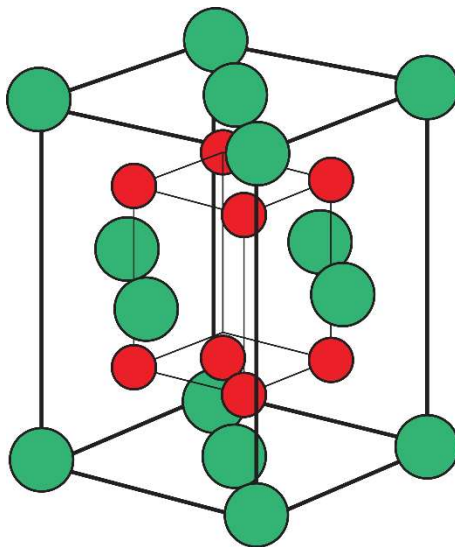


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der tetragonalen Kristallstruktur. Sauerstoff ist durch rote und Cer/Zirkonium durch grüne Kugeln dargestellt.

Das Röntgendiffraktogramm (Abbildung 5.2) des  $t'$ -Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> zeigt vier intensive Reflexe ( $2\theta = 29 - 58,2^\circ$ ) sowie einen Bereich ( $2\theta = 70 - 85^\circ$ ) mit mehreren überlagerten Reflexen. Diese Anordnung stimmt mit der Literatur (graue Balken) überein. Es ist eine sehr große Intensität des Untergrundes zu beobachten, was auf eine schlecht auf die Probe angepasste Blende im Diffraktometer schließen lässt. Zudem ist ein hohes Rauschen zu verzeichnen. Durch die geringe Intensität der Reflexe fällt dieses Rauschen stark auf. Die hohe Halbwertsbreite aller Reflexe lässt kleine Kristallitgrößen und geringe Mengen kohärent beugender Partikel schließen.

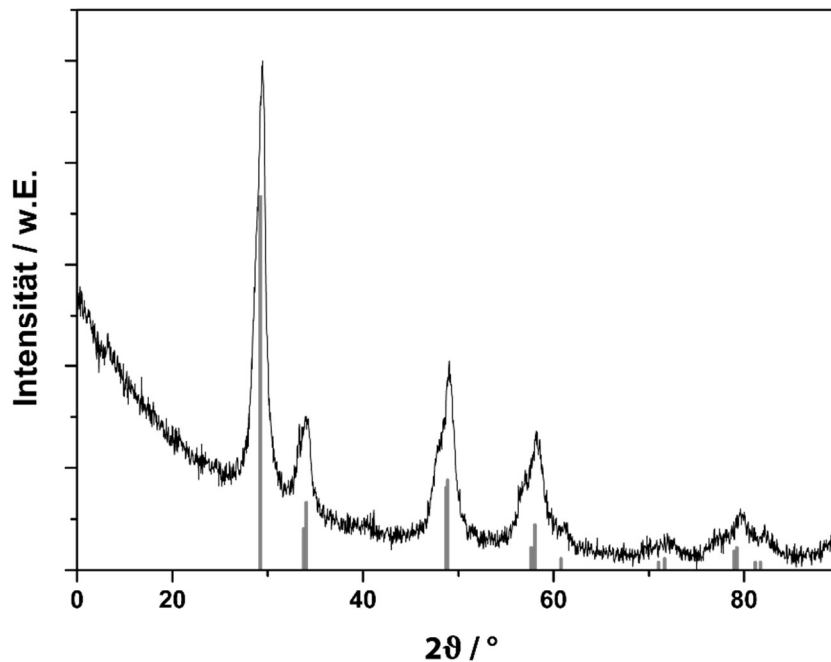


Abbildung 5.2: Röntgendiffraktogramm des  $t'$ -Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>. Referenzkarte JCPDS 00-038-1436 durch graue Balken eingefügt.

Die tetragonale Raumgruppe  $P4_{2/nmc}$  ( $D_{4h}$ ) erlaubt sechs *Raman*-Moden ( $A_{1g}$ ,  $2B_{1g}$ ,  $3E_g$ ). Die kubische Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$  ( $O_h$ ) wiederum zeigt die dreifach entartete  $F_{2g}$ -Mode, welche bei reinem, kubischen CeO<sub>2</sub> bei  $463\text{ cm}^{-1}$  liegt. Das *Raman*-Spektrum des  $t'$ -Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> in Abbildung 5.3 zeigt eine dominierende Bande bei  $473\text{ cm}^{-1}$  mit zwei breiten Schultern bei ca.  $140$ ,  $310$  und  $630\text{ cm}^{-1}$ . Die Probe zeigt damit ein weniger komplexes Spektrum, als es von einer tetragonalen Phase zu erwarten ist. Die Bande bei  $473\text{ cm}^{-1}$  lässt die Interpretation zu, dass es sich um ein nahezu kubisches System handelt, die lokalen und globalen Moden also einer gering verzerrten Struktur gleichen. Bei hohen Wellenzahlen von über  $800\text{ cm}^{-1}$  können keinerlei weitere Moden gemessen werden. Dies lässt auf vollständige Oxidation schließen. Es ist also kein Ce<sup>3+</sup> in der Probe vorhanden.

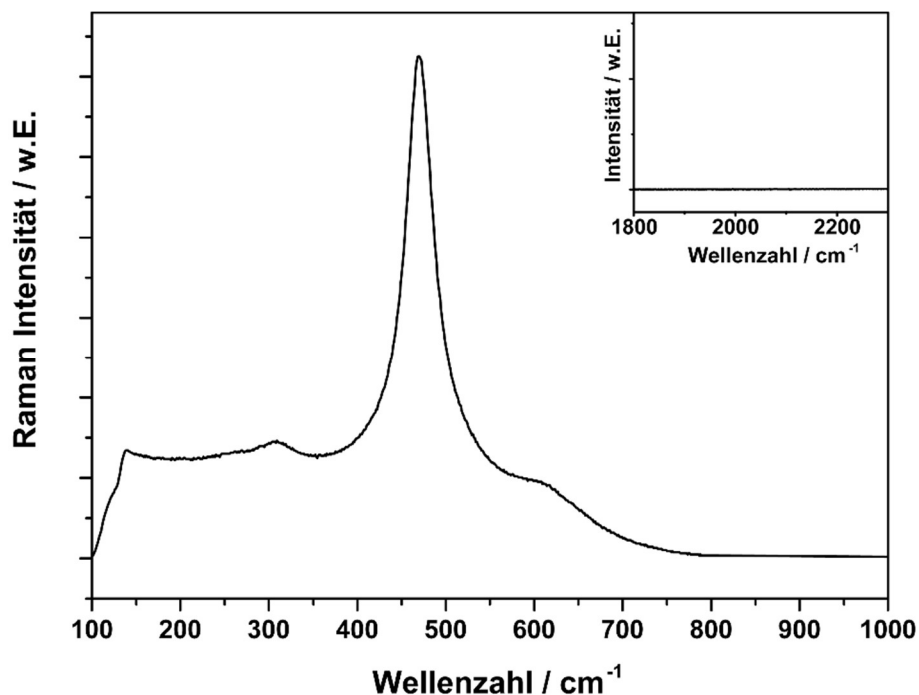


Abbildung 5.3: *Raman*-Spektrum des *t'*-Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> von 100 bis 1000 cm<sup>-1</sup> (groß) und 1800 bis 2300 cm<sup>-1</sup> (klein).

Abbildung 5.4 zeigt das XANES-Spektrum an der Zr-K-Kante der *t'*-Phase. Ein weiterer Graph mit der ersten Ableitung des Spektrums ist zusätzlich eingesetzt. Das Spektrum zeigt drei Merkmale (A, B und C). Die sogenannte *pre-edge*-Region (engl.: „vor der Kante“, Merkmal A) kann bei einer Energie von ca. 18005 eV beobachtet werden. Sie wird durch den elektronischen Übergang in ein leeres, bindendes Orbital hervorgerufen. Im Falle des Zr ist dies der  $1s \rightarrow 4d$ -Übergang. Dieser Übergang wird durch den Grad der Hybridisierung von *d* und *p* Orbitalen (Dipol-Auswahlregel:  $\Delta l = +1$ ) beeinflusst und durch eine tetraedrische Geometrie verstärkt. Eine solche Geometrie erhöht den Grad der Kombination von *d* und *p* Orbitalen, verglichen mit einer siebenfachen Koordination<sup>[117]</sup>. Für die *t'*-Phase ist dieses Merkmal im XANES-Spektrum nicht sehr stark ausgeprägt, in der Ableitung des Spektrums jedoch gut erkennbar. Der Grad der Ausprägung des *pre-edge* bestätigt die *Raman*-Messungen. Es liegt eine tetragonale Struktur vor, welche jedoch einer kubischen Struktur ähnelt.

Die weiteren Merkmale ergeben sich aus der Aufspaltung des Bereichs direkt nach der Absorptionskante. Dieses Absorptionsmaximum besteht aus zwei Komponenten (B und C). Die Komponente C ist hier, verglichen mit Komponente B, leicht erhöht. Dies birgt Informationen über die Symmetrie der lokalen Zr-O-Koordination. Die nur leichte Erhöhung der Komponente C lässt auf eine wenig zentralsymmetrisch ausgeprägte Anordnung schließen. Dies spiegelt die leichte tetragonale Verschiebung der Anionen wider.

Das gesamte XANES-Spektrum der  $t'$ -Phase ähnelt sehr dem Spektrum von Y-dotiertem tetragonalem  $\text{ZrO}_2$ <sup>[117]</sup>, in dem die achtfache Sauerstoffkoordination um das Zr-Atom in zwei nicht äquivalente Zr-O-Tetraeder mit Kation-Anion-Abständen von 2,10 Å, respektive 2,33 Å aufgeteilt ist<sup>[58]</sup>.

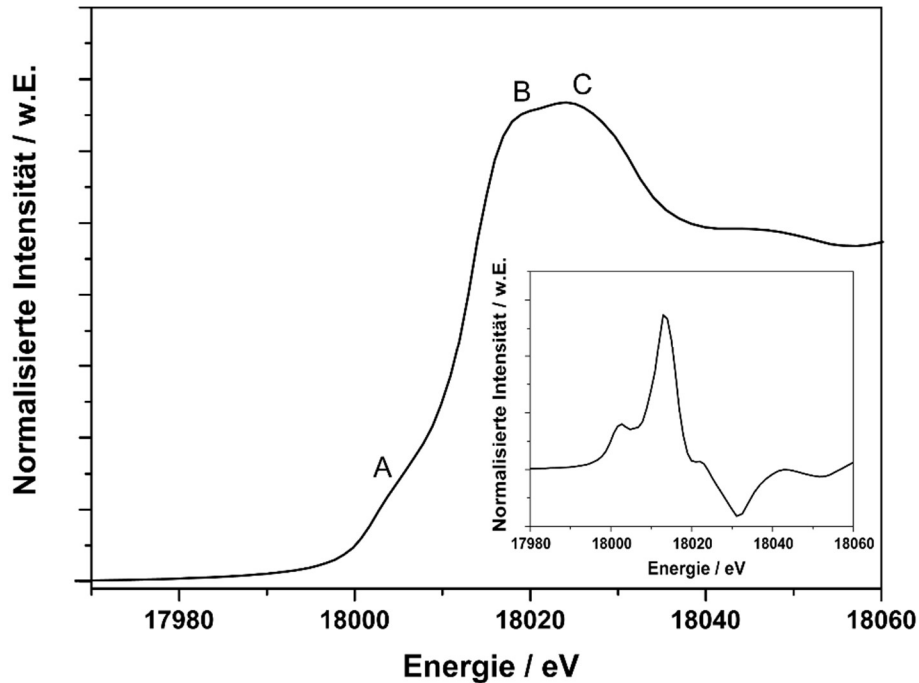
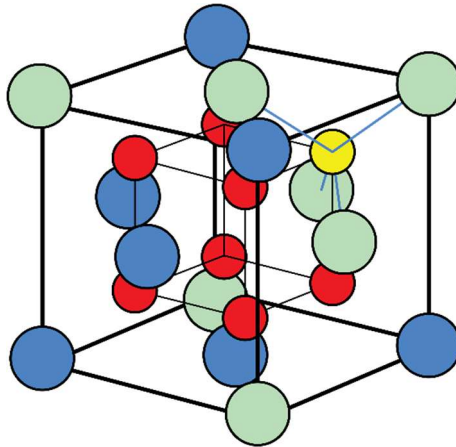


Abbildung 5.4: XANES Spektrum an der Zr-K-Kante des  $t'$ - $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$  (groß) mit der ersten Ableitung als Einsatz (klein).

## 5.2 $\text{pyr-Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Die  $\text{pyr}$ -Phase ist ein anthrazitfarbenes bis schwarzes Pulver. Die kristalline Struktur besteht aus einem kubischen Kristallsystem ( $Fd\bar{3}m$ , Nr. 227) mit einer Gitterkonstanten von 10.651 Å. Anzumerken ist, dass die Probe nicht direkt nach der Herstellung charakterisiert wurde. Die Probe wurde nach der Herstellung in ein abgeschlossenes Behältnis überführt, welches jedoch Luft enthält. Die  $\text{pyr}$ -Phase wird allerdings schon bei Raumtemperatur in Luftatmosphäre oxidiert. Dies ist durch Sasaki *et al.*<sup>[66]</sup> bekannt. Das japanische Forscherteam stellte fest, dass knapp ein Drittel der Sauerstoffvakanten binnen eines Jahres aufgefüllt werden und sich dadurch die Gitterkonstante der  $\text{pyr}$ -Phase von 10,75 auf 10,65 Å verringert. Der Oxidationsprozess an Luft ist jedoch reversibel und verkleinert lediglich die Einheitszelle der Kristallstruktur, verändert jedoch die

Anordnung der Kationen nicht. Aus diesem Grunde wurde trotz der veränderten Gitterkonstanten eine Probe für die Messungen genommen, die schon der Luftatmosphäre ausgesetzt war.



**Abbildung 5.5:** Schematische Darstellung der pyrochloren Kristallstruktur. Sauerstoff ist durch rote, die Sauerstoffvakanz durch gelbe, Ce durch blaue und Zr durch grüne Kugeln dargestellt. Anzumerken ist, dass dies nur 1/8 der Einheitszelle zeigt.

Im Gegensatz zu der  $t'$ -Phase sitzen die Ce- und Zr-Atome allerdings auf definierten Gitterplätzen. Entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Achse des Gitters wechseln sich die beiden Kationen ab (Abbildung 5.5). Als Resultat dieser Anordnung muss die Einheitszelle in alle drei Raumrichtungen verdoppelt werden, um die gesamte Struktur darstellen zu können. Durch die Reduktion wird ein Achtel des Sauerstoffs aus dem Material ausgebaut und hinterlässt eine Vakanz im Anionengitter (Abbildung 5.5, gelbe Kugel). Die Vakanz (*Wyckoff*-Symbol: 8a) ist ausschließlich durch Zr-Atome koordiniert, wodurch die Koordinationszahl von Zr auf sechs reduziert wird<sup>[50]</sup>. Dies ist zunächst nicht intuitiv, da die Vakanz in der Umgebung des reduzierten  $Ce^{3+}$  vermutet wird. Das  $Zr^{4+}$  besitzt kein freies Atomorbital, um die zwei zusätzlichen Elektronen aufzunehmen, die beim Entfernen des Sauerstoffs im Material zurückbleiben. Zusätzlich ist die Bindungsenergie von  $Zr^{4+}-O^{2-}$  normalerweise höher als die von  $Ce^{4+}-O^{2-}$ , was von den Bildungsenergien von Sauerstoffvakanz in reinem  $ZrO_2$  und  $CeO_2$  bekannt ist<sup>[50]</sup>. Die Elektronen werden jedoch laut DFT-Berechnungen von den nächsten Ceratomen um die entstandene Vakanz herum aufgenommen<sup>[118]</sup>. Die Kristallite in dieser Probe besitzen einer Größe von 78 nm.

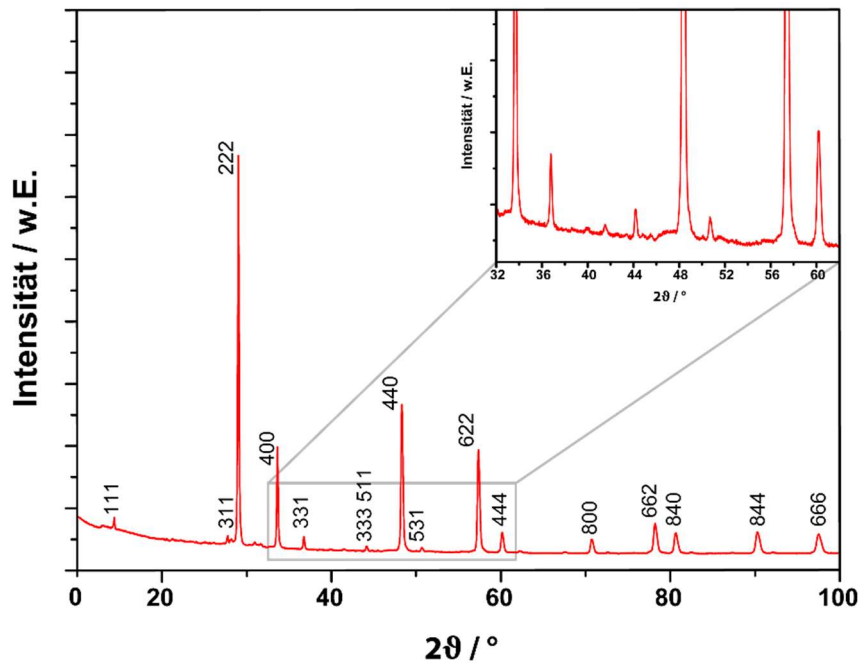


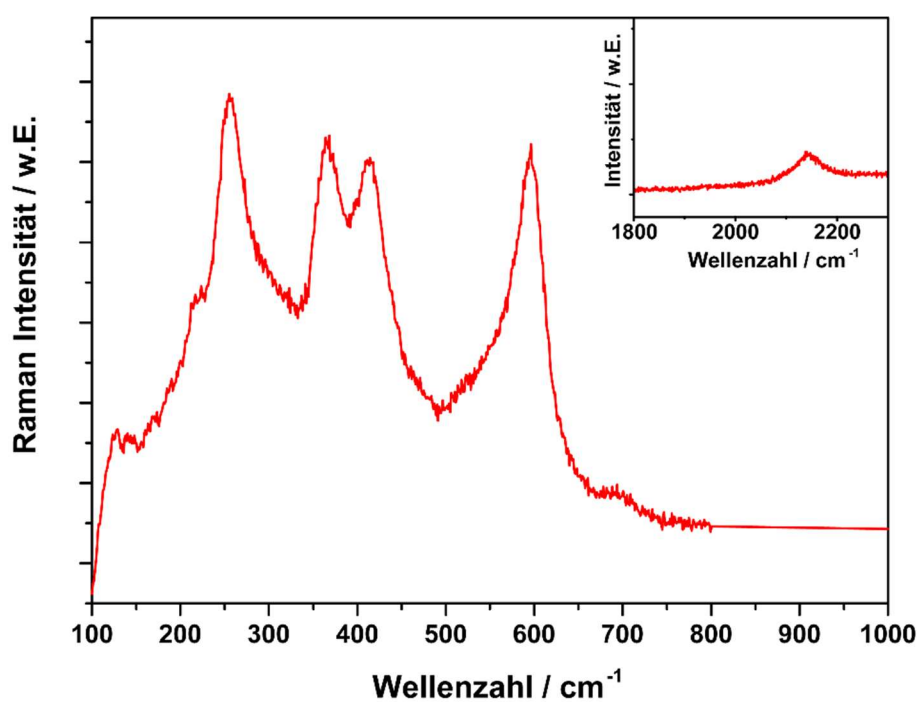
Abbildung 5.6: Röntgendiffraktogramm des pyr-Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Die Ergebnisse der *Rietveld*-Verfeinerung sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Die Ce- und Zr-Atome nehmen die *Wyckoff*-Positionen 16c, respektive 16d ein. Diese Positionen sind voll besetzt. Es kann keine Fehlordnung im Kationengitter nachgewiesen werden. Alle Zr-Atome befinden sich auf einem Zr-Gitterplatz (*Kröger-Vink*-Notation: Zr<sub>Zr</sub><sup>x</sup>) und umgekehrt (Ce<sub>Ce</sub><sup>x</sup>)<sup>[58]</sup>. Das Sauerstoffgitter ist durch drei verschiedene Spezies aufgebaut. Sie werden von eins bis drei durchnummeriert und besetzen unterschiedliche Gitterplätze mit unterschiedlichen Umgebungen. Als O1 wird der Sauerstoff bezeichnet, welcher die *Wyckoff*-Position 48f besetzt. Er wird von je zwei Ce- und Zr-Atomen umgeben. Die zweite Sauerstoffspezies (O2) besetzt die 8a-Position, umgeben von Ce-Atomen. Analog dazu besetzt O3 die 8b-Position, welche ausschließlich von Zr-Atomen umgeben ist. Entgegen der idealen Struktur zeigt die Probe eine leichte Verschiebung zwischen O2 und O3. Ca. 8,8% des Sauerstoffs fehlt in O2 zur vollständigen Besetzung. Diese Sauerstoffatome besetzen die 8b-Position. Diese Ergebnisse decken sich mit Untersuchungen mittels Neutronenbeugung, die deutlich empfindlicher auf Sauerstoff sind<sup>[62,67]</sup>.



**Tabelle 5.1: Ergebnisse der Rietveld-Analyse von pyr-Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.  $R_{wp}$  ist der Reliabilitätsfaktor, U der isotrope Temperaturfaktor und  $\chi^2$  bemisst die Qualität der Anpassung.**

Raumgruppe: $Fd\bar{3}m$						
Gitterkonstante a / Å: 10,6510(1)						
Volumen Einheitszelle / Å <sup>3</sup> : 1208,29(2)						
$R_{wp}$ (%): 14,4 ; $\chi^2$ : 0,193						
Atom	Position	Besetzung	x	y	z	U / Å <sup>2</sup>
Ce	16c	1	0	0	0	0,0037(1)
Zr	16d	1	0,5	0,5	0,5	0,0064(1)
O1	48f	1	0,3988(9)	0,1250	0,1250	0,00022(2)
O2	8a	0,912(5)	0,1250	0,1250	0,1250	
O3	8b	0,088(5)	0,3750	0,3750	0,3750	



**Abbildung 5.7: Raman-Spektrum des pyr-Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> im Bereich von 100 bis 1000 cm<sup>-1</sup> (groß) und 1800 bis 2300 cm<sup>-1</sup> (klein).**

Die Auswertung der Raman-Spektren von pyr-Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> gestaltet sich deutlich schwieriger. Zunächst finden sich in der Literatur kaum einheitliche Spektren als Referenz<sup>[119,120]</sup>. Gewisse gemeinsame Merkmale sind allerdings erkennbar. Im Bereich von 100 bis 800 cm<sup>-1</sup> sind sechs Banden zu erkennen (A<sub>1g</sub>, E<sub>g</sub>, 4F<sub>2g</sub>)<sup>[121]</sup>, die äußerst breit sind und sich zum Teil weitreichend überlappen. Fünf intensive Banden sind bei 220, 250, 350, 400 und 600 cm<sup>-1</sup> positioniert und werden

durch eine leichte Schulter bei  $550\text{ cm}^{-1}$  ergänzt. *Raman*-Messungen reagieren äußerst sensibel auf feinste Veränderungen, zum Beispiel durch Unordnung im Kristallgitter<sup>[122]</sup> oder durch zusätzlichen Sauerstoff ( $\delta > 0$  in  $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7+\delta}$ ) im System. So können Vakanzen zum Beispiel *Raman*-Banden verbreitern<sup>[119]</sup>. Oberhalb von  $2000\text{ cm}^{-1}$  ist eine Bande erkennbar, die sowohl das  $t'$ - $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$  als auch das  $\kappa$ - $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$  nicht zeigen. Dieser Bereich ist vergrößert in die *Raman*-Spektren eingesetzt. Bei  $2140\text{ cm}^{-1}$  ist diese Bande von kleiner Intensität, aber großer Aussagekraft zu erkennen. Das  $\text{Ce}^{3+}$  zeigt hier eine charakteristische elektronische *Raman*-Streuung, die durch den Spinwechsel eines Elektrons der inneren f-Schale zwischen  $^2\text{F}_{7/2}$  und  $^2\text{F}_{5/2}$ <sup>[123,124]</sup> hervorgerufen wird. Dieser Wechsel kann bei  $\text{Ce}^{4+}$  nicht beobachtet werden. Mit dem Vorkommen dieser Bande kann  $\text{Ce}^{3+}$  in der Probe nachgewiesen werden. Wird das XANES-Spektrum an der Zr-K-Kante von dieser Probe (Abbildung 5.8) betrachtet, so fällt auf, dass der *pre-edge* eine deutlich geringere Intensität aufweist. Selbst in der Ableitung erscheint dieses Merkmal nur als flache Schulter. Wie schon in Abschnitt 5.1 besprochen, ist dies ein Indikator für eine hochsymmetrische und damit kubische Anordnung der Sauerstoffatome um das Zr<sup>[117]</sup>. Die Aufspaltung zwischen den Merkmalen B und C ist bei der *pyr*-Phase weitaus deutlicher zu erkennen als bei der *t*-Phase. Dies deutet ebenfalls auf eine kubische Anordnung innerhalb der Probe hin.

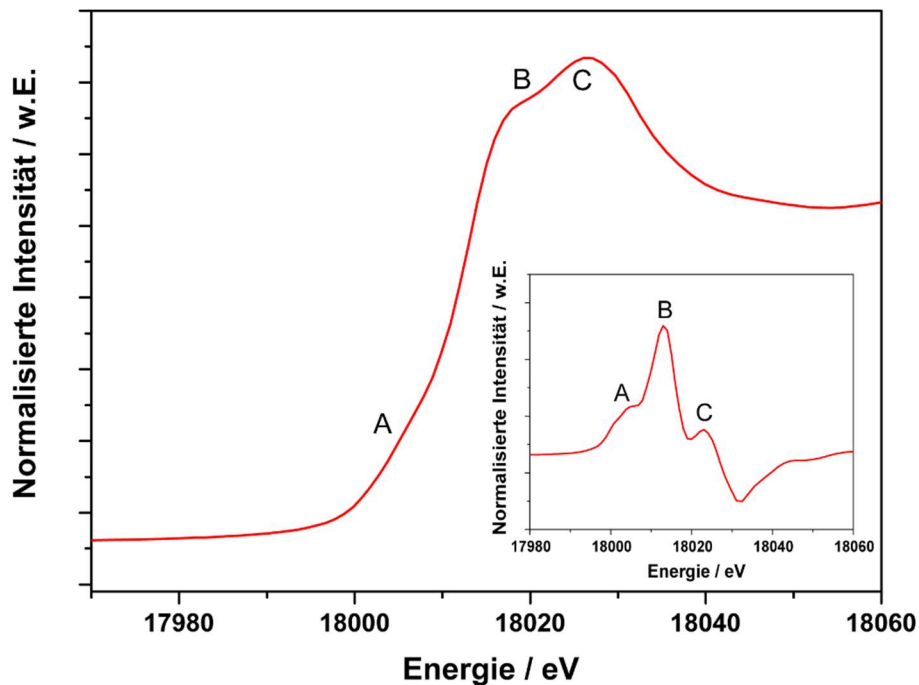


Abbildung 5.8: XANES Spektrum an der Zr-K-Kante des *pyr*- $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  mit der ersten Ableitung als Einsatz.

### 5.3 $\kappa$ -Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

Durch die Oxidation der *pyr*-Phase bei 600 °C unter Luft entsteht ein intensiv gelbes Pulver. Der Abschnitt 6.1 beleuchtet diesen Transformationsprozess im Detail. Die  $\kappa$ -Phase besitzt die gleiche Anordnung der Kationen wie auch die *pyr*-Phase. Die Ce<sup>4+</sup>- und Zr<sup>4+</sup>-Ionen wechseln sich weiterhin entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Achse ab. Die aus der *Rietveld*-Verfeinerung gemittelte Kristallitgröße steigt deutlich auf 170 nm. Das Auffüllen der Sauerstoffvakanzanzen verringert jedoch die Symmetrie der Kristallstruktur. Die resultierende Struktur kann mit der Raumgruppe  $P2_13$  (Nr. 198) beschrieben werden. Die Gitterkonstante sinkt durch den Einbau des Sauerstoffs auf 10,53 Å.

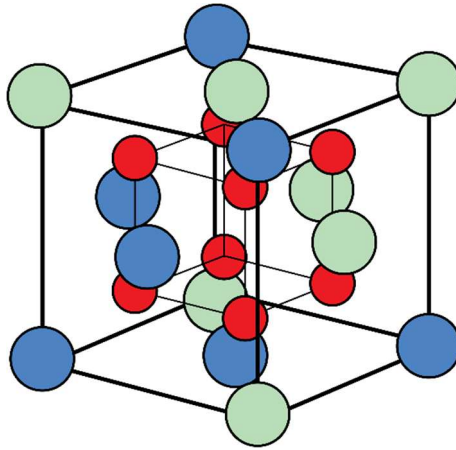
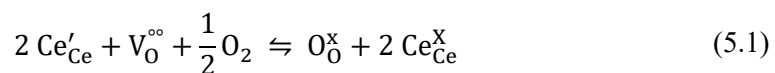
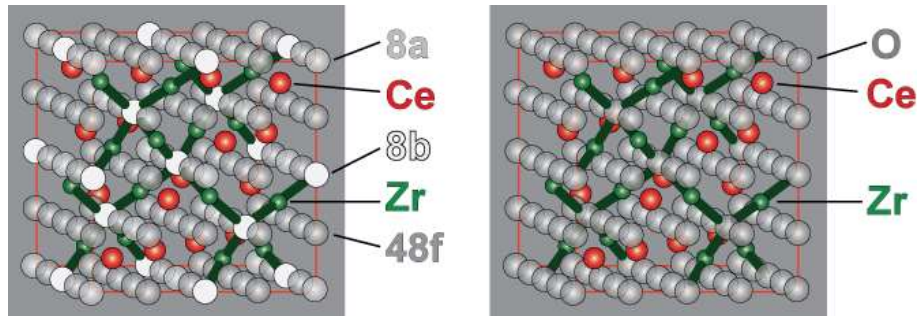


Abbildung 5.9: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von  $\kappa$ -Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Sauerstoff ist durch rote, Cer durch blaue und Zirkonium durch grüne Kugeln dargestellt. Anzumerken ist, dass diese Abbildung nur ein Achtel der Einheitszelle zeigt.

Eine Abnahme der Gitterkonstante, also ein Schrumpfen der Einheitszelle, ist beim Einbau von Sauerstoff in das Gitter zunächst nicht intuitiv. Führt man sich aber vor Augen, dass der Einbau des Sauerstoffs in die Vakanzanzen im Gitter (*Wyckoff*-Position 8b, Abbildung 5.10) geschieht, während gleichzeitig Ce<sup>3+</sup> oxidiert wird, lässt sich dieses Verhalten erklären. Das Ce<sup>3+</sup> besitzt einen Ionenradius von 1,14 Å. Durch die Oxidation zu Ce<sup>4+</sup> verringert sich der Radius deutlich auf 0,87 Å. Zudem werden pro aufgefüllter Vakanz gleich zwei Ce<sup>3+</sup>-Ionen oxidiert. Dies wird durch die Betrachtung der *Kröger-Vink*-Notation erkenntlich (Gleichung 5.1, mit V<sub>O</sub><sup>°°</sup> als Sauerstoffvakanz auf der *Wyckoff*-Position 8b und O<sub>O</sub><sup>x</sup> als Sauerstoff auf einem Sauerstoff-Gitterplatz). Dieser Effekt überwiegt deutlich den Effekt der Aufweitung durch die Temperatur sowie den Einbau des zusätzlichen Sauerstoffs und erzeugt die Kontraktion der Einheitszelle.





**Abbildung 5.10:** Schematischer Aufbau der Kristallstruktur der *pyr*-Phase (links) mit ihren Sauerstoffvakanzstellen, die nur zum Zr koordiniert (Wyckoff-Position 8b) sind. Diese sind in der  $\kappa$ -Phase (rechts) wieder vollständig aufgefüllt.

In der XRD-Messung in Abbildung 5.11 ähnelt die  $\kappa$ -Phase auf den ersten Blick sehr stark der *pyr*-Phase. Dies ist nicht verwunderlich, da diese Technik sehr empfindlich für Elemente mit hohen Ordnungszahlen ist (siehe Kapitel 3.1.2). Die Veränderungen durch die Oxidation betreffen jedoch primär das Sauerstoffgitter. Die Ordnungszahl von Sauerstoff ist mit acht allerdings deutlich geringer als die von Zr (40) und Ce (58), wodurch mit der XRD-Messung die Unterschiede durch den Sauerstoffeinbau nur sehr schwer zu beobachten sind. Bei näherer Betrachtung fällt auf, dass die Reflexe zu höheren Winkeln verschoben sind. Durch eine *Rietveld*-Anpassung kann mit einem Wert von 10,53 Å eine kleinere Gitterkonstante als für die *t*'- und *pyr*-Phase festgestellt werden. Die Reflexe haben eine deutlich geringere Halbwertsbreite und zeigen eine Aufspaltung. Die geringe Halbwertsbreite der Reflexe lässt sich durch die hohe Kristallitgröße und die hohe Phasenreinheit der Probe erklären. Zu höheren Beugungswinkeln verschoben zeigt jeder Reflex eine Schulter mit genau der halben Maximalintensität des jeweiligen Reflexes. Dieses Verhalten wird durch die  $K_{\alpha 1}$ - und  $K_{\alpha 2}$ -Strahlung der Röntgenröhre hervorgerufen. Es ist nur bei Reflexen von sehr geringer Halbwertsbreite erkennbar, da die Reflexe einander ansonsten überlagern. In der Vergrößerung sind kleine zusätzliche Reflexe (markiert mit Sternchen) zu erkennen. Diese stammen laut *Rietveld*-Anpassung von dem Sauerstoffuntergitter.

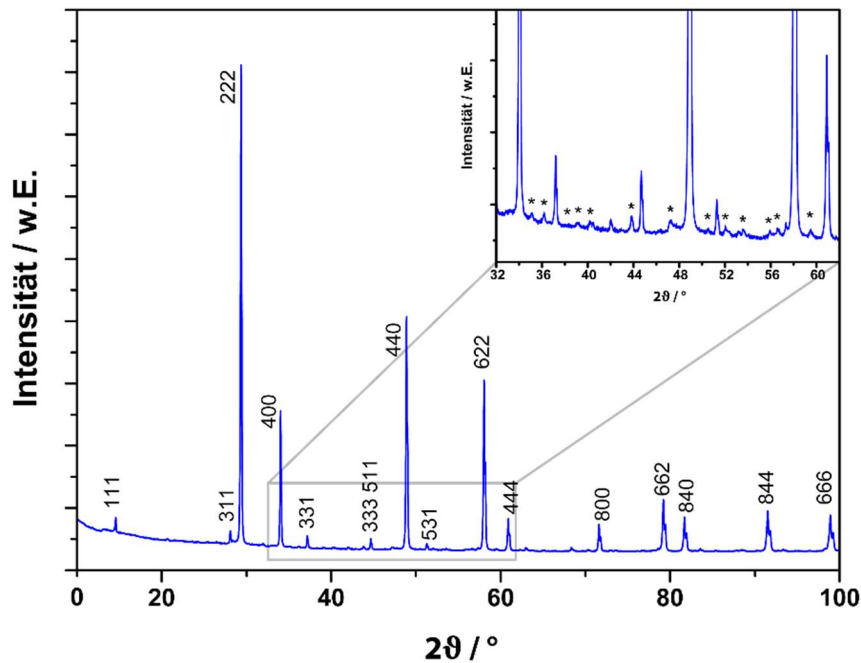


Abbildung 5.11: Röntgendiffraktogramm des  $\kappa$ -Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Die zusätzlichen Reflexe (verbotten in der pyr-Phase) der  $\kappa$ -Phase sind mit Sternen markiert.

In Tabelle 5.2 sind die Ergebnisse der *Rietveld*-Anpassung der XRD-Daten zusammengefasst. Um die Struktur beschreiben zu können, muss die Position jedes einzelnen Sauerstoffatoms angegeben werden. Die Symmetrie ist durch leichte Verschiebungen der Sauerstoffatome soweit reduziert, dass diese nicht mehr zu bestimmten Spezies gruppiert werden können, die durch Symmetrioperationen äquivalent sind (siehe O1 bis O3 der pyr-Phase). Zur vollständigen Beschreibung der Struktur werden für die  $\kappa$ -Phase acht Sauerstoffspezies benötigt. Ähnliches trifft auch auf die Kationen zu, die nun je zwei verschiedene *Wyckoff*-Positionen einnehmen. All diese Verschiebungen kommen primär dadurch zustande, dass Zr<sup>4+</sup> in eine metastabile achtfache Koordination gedrängt wird. Die Größenverhältnisse von Zr zu O lassen in reinem ZrO<sub>2</sub> ohne Verzerrungen nur eine siebenfache Koordination zu. Die erste Zr-Spezies (Abbildung 5.12) ist von zwei in sich greifenden, verzerrten O-Tetraedern umgeben. Es ergibt sich je ein Tetraeder (T) mit einer kurzen (2,030 Å (T<sub>1</sub>), 2,061 Å (T<sub>2</sub>)) und drei langen Zr-O-Bindungen (2,272 Å (T<sub>1</sub>), 2,411 Å (T<sub>2</sub>)). Die Zr-O-Bindungslängen des zweiten ZrO<sub>8</sub>-Polyeders variieren zwischen 1,728 und 2,580 Å enorm. Diese stark unterschiedlichen Bindungslängen wirken sich auch auf die Stärke der jeweiligen Bindungen aus. Je größer der Abstand, desto schwächer ist auch die Bindungsstärke zwischen diesen beiden Atomen. Dies trägt zu der Eigenschaft der  $\kappa$ -Phase bei, Sauerstoff leicht ein- und ausbauen zu können, ohne große strukturelle Veränderungen, wie Verschiebungen der Atome oder Verspannungen im Kristall aufzubauen.

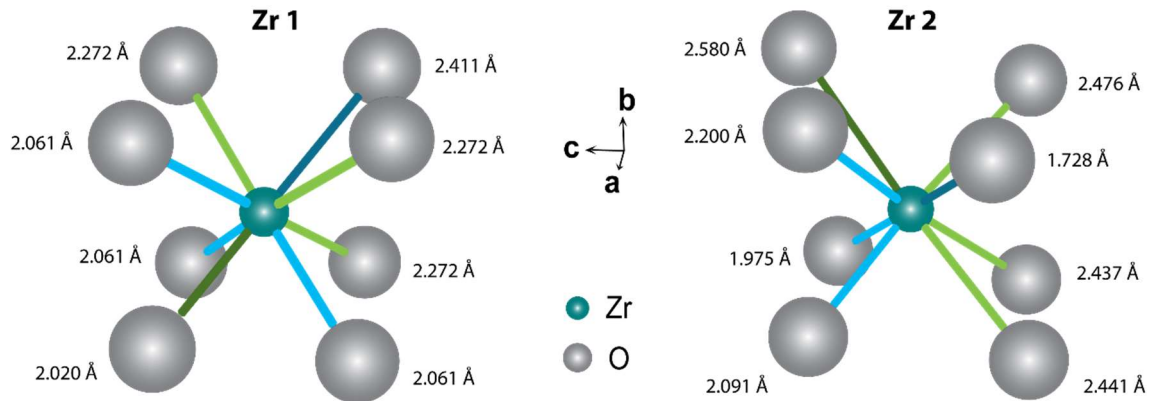


Abbildung 5.12: Zr-O Abstände für beide Zr-Polyeder. Zusammengehörige (verzerrte) Tetraeder sind farblich gekennzeichnet. Es sind je Tetraeder drei (heller Grün oder Blau-ton) ähnlich lange und ein deutlich abweichender Abstand zu verzeichnen (dunkler Grün- oder Blau-ton).

Tabelle 5.2: Ergebnisse der *Rietveld*-Analyse  $\kappa$ -Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.  $R_{wp}$  ist der Reliabilitätsfaktor,  $U$  der isotrope Temperaturfaktor und  $\chi^2$  bemisst die Qualität der Anpassung.

Raumgruppe:  $P2_13$

Gitterkonstante  $a$  / Å: 10,5266(3)

Volumen Einheitszelle / Å<sup>3</sup>: 1166,45(2)

$R_{wp}$  (%): 15,2 ;  $\chi^2$ : 0,187

Atom	Position	Besetzung	x	y	z	U (Å <sup>2</sup> )
Ce	4a	1	0,1321(4)	0,1321(4)	0,1321(4)	0,012(1)
Ce	12b	1	0,1210(5)	0,3694(5)	0,3734(5)	0,012(1)
Zr	4a	1	0,6297(4)	0,6297(4)	0,6297(4)	0,018(1)
Zr	12b	1	0,6239(5)	0,8700(5)	0,8760(6)	0,018(1)
O1	4a	0,9304(4)	0,0186(5)	0,0186(5)	0,0186(5)	0,00302(2)
O2	4a	1	0,2520(5)	0,2520(5)	0,2520(5)	
O3	4a	0,8414(4)	0,5188(4)	0,5188(4)	0,5188(4)	
O4	4a	1	0,7626(4)	0,7626(4)	0,7626(4)	
O5	12b	1	0,2466(6)	0,2609(5)	-0,0112(5)	
O6	12b	1	0,2079(6)	0,2206(6)	0,5272(6)	
O7	12b	1	0,0100(5)	-0,0200(6)	0,2607(5)	
O8	12b	1	0,0183(6)	0,0158(6)	0,7414(8)	

Äußerst auffällig ist, dass sich das *Raman*-Spektrum (Abbildung 5.13) im Vergleich zur *pyr*-Phase (Kapitel 5.2) stark unterscheidet. Es sind mehr als 20 Moden von geringer Halbwertsbreite zu erkennen. Die geringe Halbwertsbreite ist ein Indiz für ein hohes Maß an Ordnung im System, da die Sauerstofffehlstellen durch den Oxidationsprozess aufgefüllt werden<sup>[58]</sup>. Die sehr große Anzahl verschiedener Moden wird durch eine geringere Symmetrie im System und die im Vergleich zur *t'*-Phase größere Einheitszelle hervorgerufen. Theoretischen Berechnungen zufolge ergeben sich für diese große Einheitszelle, bestehend aus drei verschiedenen Elementen, sogar 144

*Raman*-aktive Moden (24A, 24E<sub>1</sub>, 24E<sub>2</sub>, 72F), die zum Teil sehr nah zusammenliegen. Die spektrale Auflösung des *Raman*-Mikroskops ist in diesem Fall nicht ausreichend, diese Moden einzeln aufzulösen. Zudem ist die Berechnung des zugehörigen *Raman*-Tensors, welcher zum Beispiel Auslöschungsregeln beinhaltet, ungleich komplizierter. Dieser Tensor reduziert die theoretisch existierenden auf die tatsächlich messbaren Moden. Die Berechnungen können also lediglich die maximale Anzahl an *Raman*-Moden der Raumgruppe  $P2_13$  bestimmen. Die *Raman*-Messungen decken sich in diesem Fall jedoch sehr gut mit den in der Literatur<sup>[71,125–130]</sup> zu findenden Messungen der  $\kappa$ -Phase. Wie zu erwarten, ist nach der Oxidation durch *Raman*-Messungen keinerlei Ce<sup>3+</sup> in der Probe nachzuweisen (Inset Abbildung 5.13).

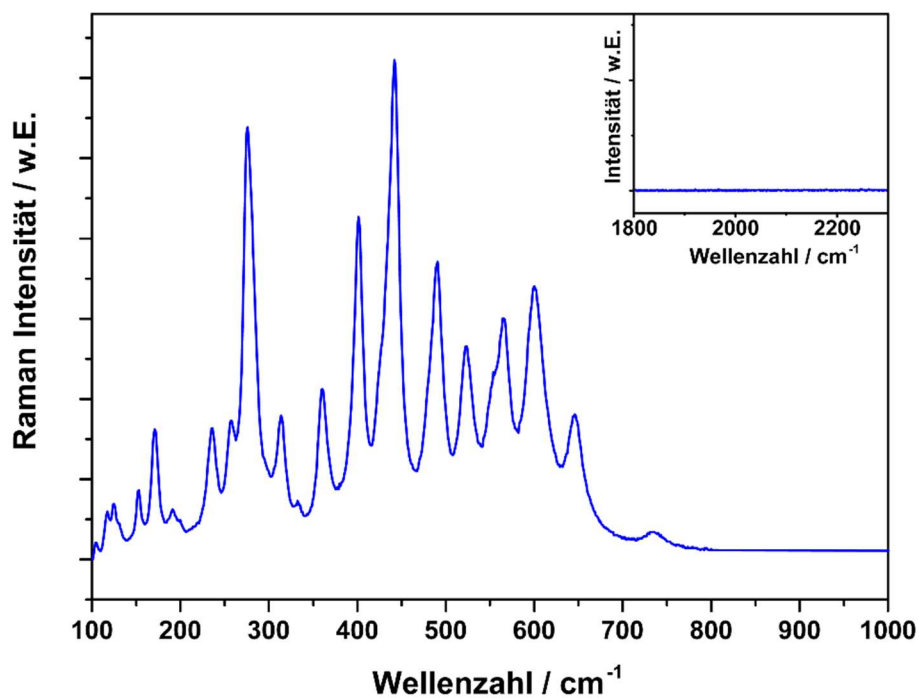


Abbildung 5.13: *Raman*-Spektrum des  $\kappa$ -Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>8</sub> im Bereich von 100 bis 1000 cm<sup>-1</sup> (groß) und 1800 bis 2300 cm<sup>-1</sup> (klein).

Die XAFS Messungen zeigen, dass trotz zweier Phasenumwandlungen die lokale Umgebung des Zr in der  $\kappa$ -Phase (Abbildung 5.14) stark derer in der *t*'-Phase ähnelt. Durch die Oxidation der *pyr*-Phase ist der *pre-edge* (Merkmal A) wieder deutlich intensiver ausgeprägt. Die Sauerstoffumgebung um das Zr zeigt weniger zentralsymmetrische Eigenschaften. Dies deckt sich mit den durch XRD-Messungen und *Raman*-Spektroskopie festgestellten Verzerrungen. Die Merkmale B und C lassen ebenfalls auf eine geringere Symmetrie durch die Oxidation schließen. Gerade im Vergleich zu der *pyr*-Phase ist das Intensitätsverhältnis deutlich ausgeglichener, die beiden Merkmale auf ähnlicher Höhe. Vergleicht man die Spektren untereinander, so fällt auf, dass in der  $\kappa$ -Phase das Merkmal C, gemessen an B, noch etwas höher liegt, als es das in der *t*'-Phase der Fall



ist. Die Verzerrung entlang der *c*-Achse ist für die *t'*-Phase auch deutlich höher zu erwarten, als für die  $\kappa$ -Phase.

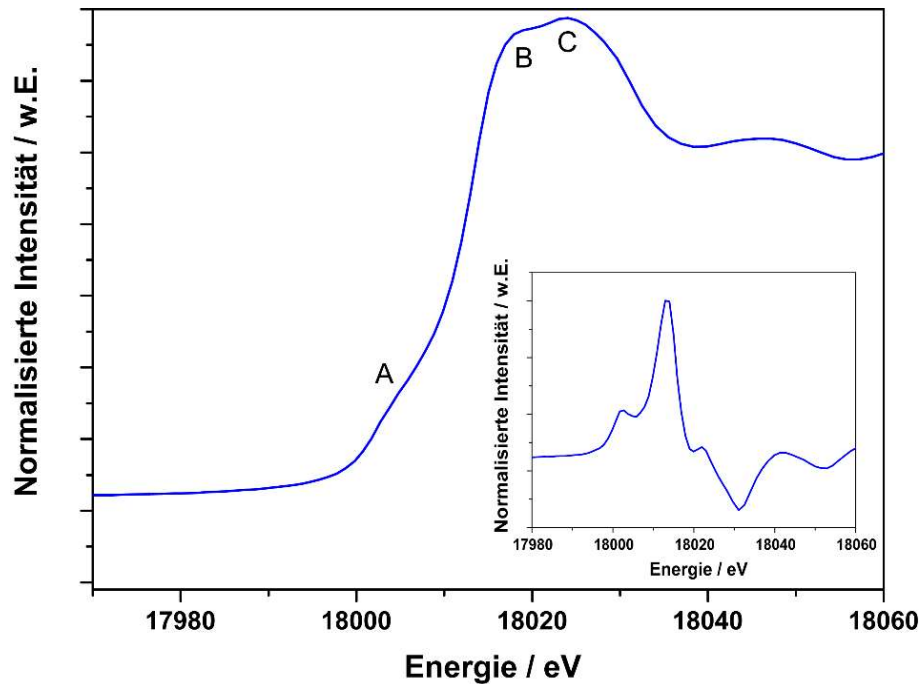


Abbildung 5.14: XANES-Spektrum an der Zr-K-Kante des  $\kappa$ -Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>8</sub> mit der ersten Ableitung im kleinen Fenster.

Zusammengefasst lässt sich die  $\kappa$ -Phase als eine sehr komplexe Struktur beschreiben. Das einfache Bild, welches sich durch das Schema der Kristallstrukturen (Abbildung 5.10) von *pyr*- und  $\kappa$ -Phase abzeichnet, zeigt nicht den genauen Aufbau. Laut diesem Schema werden vorhandene Fehlstellen ausgeheilt und müssten somit nach der Oxidation einen hochsymmetrischen Kristall ergeben. Dass keine solche Hochsymmetrie gegeben ist, wurde, übereinstimmend mit der Literatur, dargestellt. In dieser Struktur wird das Zr in eine achtfache Koordination gedrängt, welche bei Raumtemperatur untypisch für pures ZrO<sub>2</sub> ist. Zusammen mit den unterschiedlichen Größen der Kationen ergeben sich Verzerrungen im Kristall. Diese halten die  $\kappa$ -Phase bei Raumtemperatur stabil, ermöglichen aber auch die Existenz einer schwach gebundenen Sauerstoffspezies. Dies allein würde noch kein gutes OSC-Material ergeben. Bei Entfernung dieser Sauerstoffspezies allerdings bleibt die restliche Struktur intakt. Verspannungen können durch die geringe Größe des Zr-Ions kompensiert werden. Zusammen mit der Fähigkeit des Cers, zwischen den Oxidationsstufen +III/+IV hin und her zu wechseln, können auch die Elektronen aufgenommen werden, die durch die Entfernung des Sauerstoffs frei werden. Erst die Gesamtheit dieser Eigenschaften erlaubt es der  $\kappa$ -Phase, solch große Sauerstoffmengen reversibel ein- und ausbauen zu können.



## 5.4 Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Phasen

Als Kapitelabschluss werden die Zusammenhänge der beschriebenen Kristallstrukturen in Abbildung 5.15 graphisch dargestellt und erläutert. Ausgangspunkt für die hier diskutierten Strukturen ist das  $\text{CeZrO}_4$  in seiner thermodynamisch stabilsten Form, der  $t'$ -Phase.

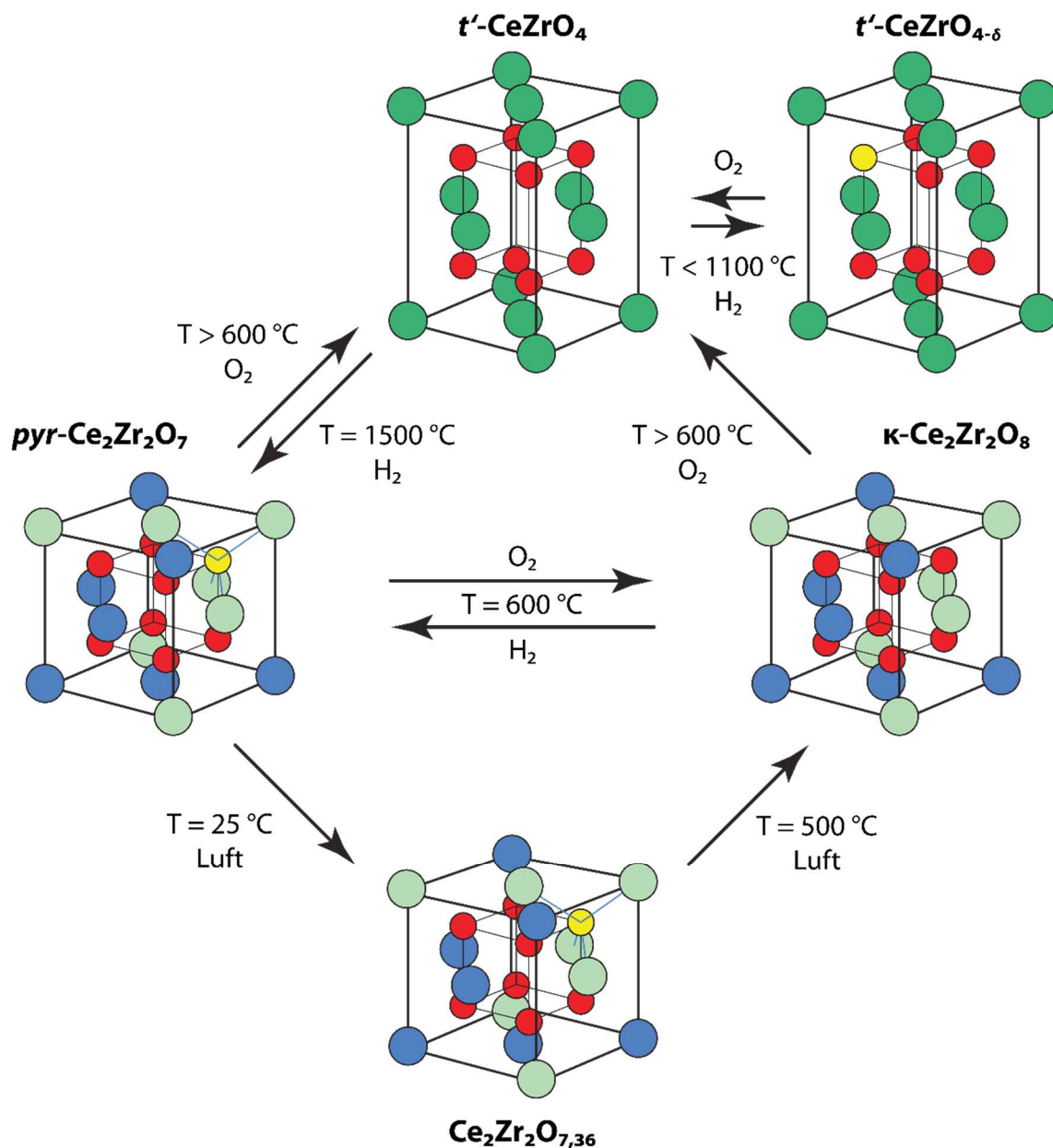


Abbildung 5.15: Zusammenhänge der für die  $\kappa$ -Phase relevanten Kristallstrukturen inklusive der Überführungstemperaturen und -atmosphären. Geändert nach <sup>[69,96]</sup>.

Wird diese *t'*-Phase auf Temperaturen unterhalb von 1100 °C in einer H<sub>2</sub>-Atmosphäre erhitzt, so entsteht eine reduzierte *t'*-Phase (CeZrO<sub>4-δ</sub>). Bei höheren Temperaturen sind die Kationen mobil und es kann sich eine Ordnung der Ce- und Zr-Atome entlang der <110>-Richtung ausbilden. Diese Ordnung bildet sich jedoch erst bei einer Reduktionstemperatur von 1500 °C perfekt aus. Eine solch perfekte Ordnung entspricht der *pyr*-Phase. Diese Phase besitzt eine so große Sauerstoffaffinität, dass sie unter Raumtemperatur gut ein Drittel der Vakanzen aus der umgebenden Luft wieder auffüllt. So entsteht nach gut 300 Tagen das Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7,5</sub>, welches bei Raumtemperatur keinen weiteren Sauerstoff aufnimmt, jedoch auch kaum Veränderungen im Kationengitter aufweist. Erst Temperaturen von über 200 °C<sup>[66]</sup> ermöglichen einen höheren Grad der Oxidation und verhelfen gleichzeitig zu einem Phasenwechsel zur  $\kappa$ -Phase. Auch ohne die Oxidation bei Raumtemperatur kann die  $\kappa$ -Phase aus der *pyr*-Phase synthetisiert werden. Das Ergebnis ist unabhängig vom Startpunkt. Durch einen Heizschritt von 600 °C unter Luft oder reinem Sauerstoff wird die  $\kappa$ -Phase vollständig ausgebildet. Anzumerken ist hier, dass die Phasenumwandlung schon bei deutlich niedrigeren Temperaturen (330 °C, siehe Kapitel 6.1) vollzogen ist, die höhere Temperatur allerdings zur vollständigen Oxidation vonnöten ist. Wird die  $\kappa$ -Phase unter Luft- oder O<sub>2</sub>-Atmosphäre auf Temperaturen deutlich über 600 °C erhitzt, so wird die Kationenmobilität aufgrund der thermischen Energie im System erhöht und es bildet sich wieder die *t'*-Phase.

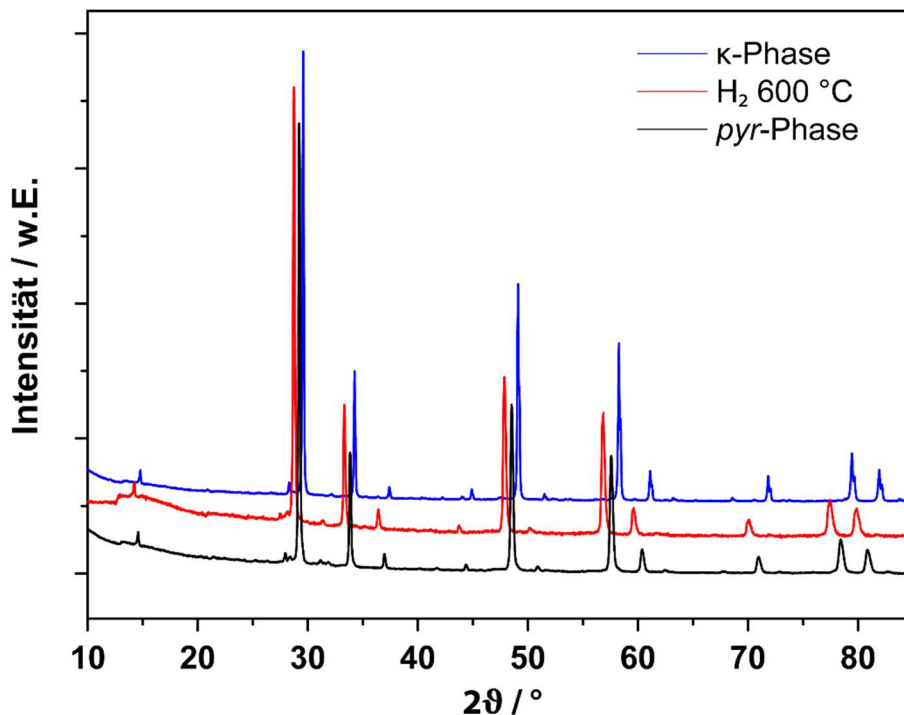


Abbildung 5.16: XRD-Messungen der  $\kappa$ -Phase (blau), einer bei 600 °C in H<sub>2</sub> reduzierten  $\kappa$ -Phase (rot) und der *pyr*-Phase (schwarz). Durch die Reduktion wird die  $\kappa$ -Phase wieder zur *pyr*-Phase transformiert. Die Verschiebung zwischen roter und schwarzer Messung ist dadurch zu begründen, dass die *pyr*-Phase, wie sie in den Messungen verwendet wurde, durch Lagerung an Luft schon Sauerstoff aufnehmen konnte.

Die Rücktransformation der  $\kappa$ -Phase in die *pyr*-Phase kann durch Reduktion bei 600 °C in H<sub>2</sub>-Atmosphäre realisiert werden. Dabei wird die Anordnung der Kationen nicht verändert, lediglich der Sauerstoff (hauptsächlich von der *Wyckoff*-Position 8b) wird ausgebaut und die *pyr*-Phase wird gebildet (Abbildung 5.16). Die in dieser Abbildung erkenntliche Verschiebung zwischen der *pyr*-Phase und der frisch reduzierten  $\kappa$ -Phase lässt sich durch die große Sauerstoffaffinität erklären. Wird die *pyr*-Phase unter Sauerstoffatmosphäre gelagert, so nimmt sie schon innerhalb 24 Stunden so viel Sauerstoff auf, dass dies im XRD und durch *Raman*-Spektroskopie erkennbar ist (siehe Kapitel 4.4 der Master-Thesis von *M. Prior*<sup>[96]</sup>). Eine solche Lagerung trifft für alle in dieser Arbeit untersuchten *pyr*-Proben zu. Lediglich auf die in Abbildung 5.16 dargestellte Messung der frisch reduzierten  $\kappa$ -Phase trifft dies nicht zu. Diese Probe wurde nach der Reduktion in inerter Atmosphäre gelagert und erst direkt vor der XRD-Messung Luft ausgesetzt worden.



## 6 Transformation von *pyr*- zur $\kappa$ -Phase

Nachdem die relevanten Kristallstrukturen besprochen wurden, betrachtet Abschnitt 6.1 die Transformation von *pyr*- $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  zu  $\kappa$ - $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$  näher. Dazu werden *in-situ*-XRD-, *Raman*- und *quasi-in-situ* XAFS-Messungen der Ce-L<sub>3</sub>-Kante betrachtet. Für diese Transformation wurde die *pyr*-Phase unter Luftatmosphäre mit 3 °C/min auf 600 °C erhitzt und bei dieser Temperatur vier Stunden lang oxidiert, bevor die Probe wieder abgekühlt wurde. Während die XRD- und *Raman*-Messgeräte die Option besitzen, eine Probe während der Messung unter unterschiedlichen Atmosphären zu heizen, bestand diese Option für die Messungen am Synchrotron nicht. Für diese Messungen wurde eine Probe der *pyr*-Phase auf mehrere Tiegel aufgeteilt und diese gleichzeitig in einem Ofen platziert. Im Anschluss wurde mit dem Heizprozess begonnen und bei den zu untersuchenden Temperaturen je ein Tiegel entnommen. Diese Proben wurden nach dem Abkühlen für die XAFS-Messungen präpariert und gemessen.

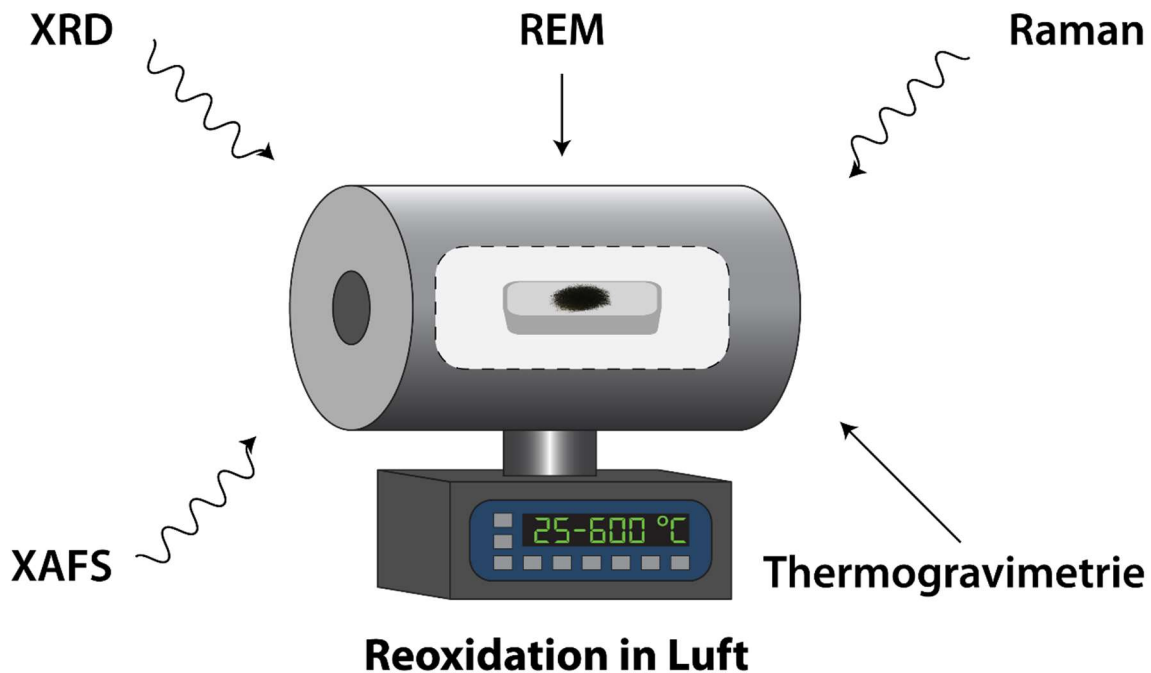
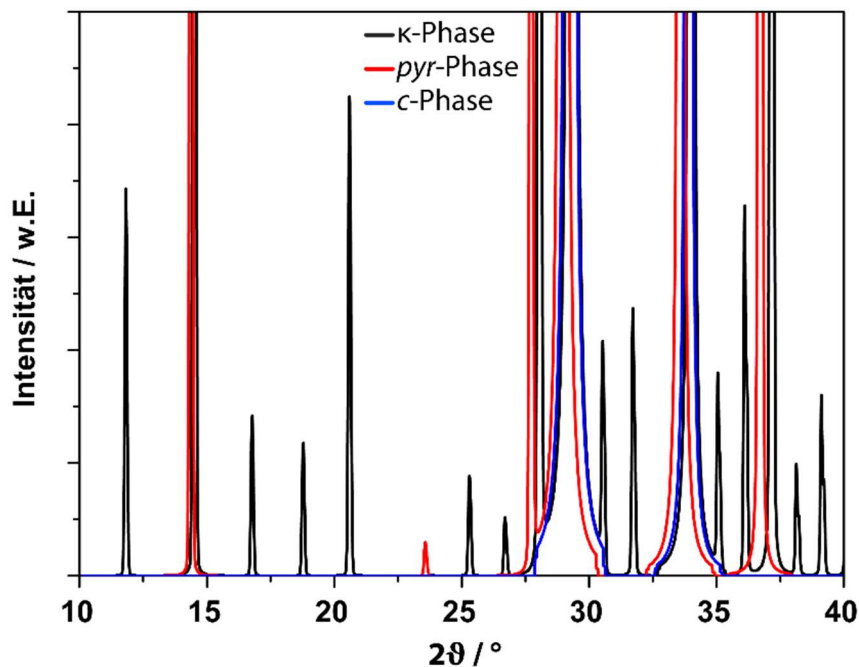


Abbildung 6.1: Angewendete Charakterisierungsmethoden zur Untersuchung der Oxidation von der *pyr*- zur  $\kappa$ -Phase.

In Abschnitt 6.2 soll der Einfluss der Atmosphäre beim Heizprozess der *pyr*-Phase beschrieben werden. Die *pyr*-Phase wird hierzu unter inerter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre ebenfalls bis auf 600 °C geheizt und *in-situ*-XRD-Messungen und *Raman*-Spektren charakterisiert. Die Messungen in Luft und in inerter Atmosphäre werden im Anschluss miteinander verglichen.

Im letzten Abschnitt 6.3 wird der Einfluss der Reduktionstemperatur auf die *pyr*- und die daraus entstehende  $\kappa$ -Phase untersucht. Durch Variation der Temperatur von 1300 über 1400 und 1500 °C sowie anschließender Charakterisierung mittels XRD, *Raman*-Spektroskopie und XAFS soll herausgefunden werden, welche Temperatur für eine ideale Struktur vonnöten ist. Auch der Einfluss der Probenqualität auf die aus diesen Proben hergestellten  $\kappa$ -Phasen wird untersucht.

Betrachtet man die in Abschnitt 6.1 beschriebenen *Raman*-Messungen, so verändern sich gerade beim Übergang zwischen der *pyr*- zur  $\kappa$ -Phase die Spektren deutlich. Eine solch große Veränderung ist im XRD dieser beiden Spezies nicht zu erkennen. Die Unterschiede zwischen diesen beiden Phasen sind im XRD nur bei einer extrem guten Auflösung (gutes Signal/Rausch-Verhältnis), nur in gewissen Bereichen von  $2\theta$  und meist nur im direkten Vergleich zweier Messungen zu erkennen. Hierzu soll Abbildung 6.2 betrachtet werden. Zu sehen ist ein stark vergrößerter Ausschnitt (nur 0,4% der maximalen Intensität) aus den simulierten XRD von  $\kappa$ -, *pyr*- und *c*-Phase. Die Reflexe um  $29^\circ$  und  $33,8^\circ$  sind für alle Phasen vorhanden. Die Reflexe um  $14^\circ$  und  $28^\circ$  werden durch die systematische Anordnung im Kationengitter hervorgerufen und sind daher nur für die *pyr*- und  $\kappa$ -Phase erlaubt. Einige weitere Signale sind erkennbar und zumeist nur für die  $\kappa$ -Phase erlaubt. Diese Informationen sind wichtig für die Aussagekraft der Auswertungen der hier gezeigten Messungen.



**Abbildung 6.2:** Simulierte XRD der  $\kappa$ - (schwarz), *pyr*- (rot) und *c*-Phase (kubisches CZO, blau) in einem ausgewählten Bereich. Die Reflexe um  $29^\circ$  und  $33,8^\circ$  sind für alle Phasen vorhanden. Weitere Reflexe sind nicht für alle Phasen vorhanden. Der Bereich ist derart vergrößert, dass dieser nur 0,4% der maximalen Intensität des höchsten Reflexes umfasst.

## 6.1 Heizen der *pyr*-Phase in Luft

### 6.1.1 Beschreibung der Messergebnisse

Abbildung 6.3 fasst die *in-situ* und *quasi-in-situ*-Messungen zusammen, die während des Heizens der *pyr*-Phase in Luft aufgenommen wurden. Zur besseren Übersicht sind die XRD-(a) und Raman-Spektren (b) gestapelt abgebildet. Auch sind aus diesem Grund die  $K\alpha_2$ -Anteile der Röntgenstrahlung über das Programm *PANalytical X'Pert Pro* herausgefiltert worden. Die in den XAFS-Messungen (c) erkennbare Verschiebung der einzelnen Spektren ist real. Der Bereich der Phasentransformation ist jeweils grau hinterlegt.

In Abbildung 6.3a ist eine Serie von XRD-Messungen im  $2\theta$ -Bereich von  $78^\circ$  bis  $82^\circ$  dargestellt. Dieser Bereich wurde ausgewählt, da bei höheren Beugungswinkeln die Verschiebung der Reflexe in Abhängigkeit der Gitterkonstante besser erkennbar ist<sup>[131]</sup> (siehe auch Kapitel 3.1.2, Gleichung 3.1). Die Temperaturen werden von unten nach oben in  $30^\circ\text{C}$ -Schritten größer. Bis zu  $120^\circ\text{C}$  verändern sich weder die Positionen der Reflexe, noch deren Halbwertsbreiten (FWHM). Oberhalb dieser Temperatur werden die Reflexe zu höheren Beugungswinkeln verschoben, was auf eine Verkleinerung der Einheitszelle schließen lässt. Zusätzlich verändert sich die Form der Reflexe. Sie werden asymmetrisch. Eine signifikante Verbreiterung der Signale beginnt bei  $210^\circ\text{C}$ . Die Reflexe werden oberhalb von  $270^\circ\text{C}$  extrem zu höheren Beugungswinkeln verschoben. Es scheint so, als würde die *pyr*-Phase bei dieser Temperatur verschwinden und die  $\kappa$ -Phase entstehen. Schon bei  $330^\circ\text{C}$  ist diese Verschiebung beendet, die Halbwertsbreite ist wieder deutlich kleiner und bis  $600^\circ\text{C}$  zeigt sich nur noch eine lineare Verschiebung der Reflexe in Richtung kleinerer Beugungswinkel, ohne Veränderung ihrer Gestalt. Diese lineare Verschiebung kann durch die thermische Expansion der vollständig entwickelten  $\kappa$ -Phase erklärt werden.

Die auffälligste Veränderung innerhalb der *Raman*-Messungen mit steigender Temperatur (Abbildung 6.3b, links) sind die wachsenden Intensitäten. Die  $\kappa$ -Phase besitzt in der *Raman*-Streuung einen deutlich höheren Streuquerschnitt als die *t'*- und *pyr*-Phase. Um überhaupt Banden erkennen zu können, wurden die *Raman*-Spektren der vier niedrigsten Temperaturen von  $30^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$ ,  $90^\circ\text{C}$  und  $120^\circ\text{C}$  mit dem Faktor vier multipliziert. Mit steigender Temperatur verschieben sich einige Banden leicht, viele weitere entstehen ab  $210^\circ\text{C}$  neu. Wie auch schon in den XRD-Messungen sind alle für die  $\kappa$ -Phase relevanten Signale bei  $330^\circ\text{C}$  entwickelt. Oberhalb dieser Temperatur steigt lediglich die Gesamtintensität der Signale. Auf der rechten Seite von Abbildung 6.3b sind

die jeweiligen Spektren im Bereich von 2000 bis 2250  $\text{cm}^{-1}$  aufgetragen. In diesem Bereich besitzt die  $\kappa$ -Phase keine Raman-aktiven Moden. Das bei niedrigeren Temperaturen noch vorhandene Signal bei 2140  $\text{cm}^{-1}$  ist auf die Anwesenheit von  $\text{Ce}^{3+}$  zurückzuführen, wie schon in Kapitel 5.2 beschrieben. Dieses Signal verschwindet ab 360 °C. Oberhalb dieser Temperatur ist also kein  $\text{Ce}^{3+}$  mehr nachweisbar.

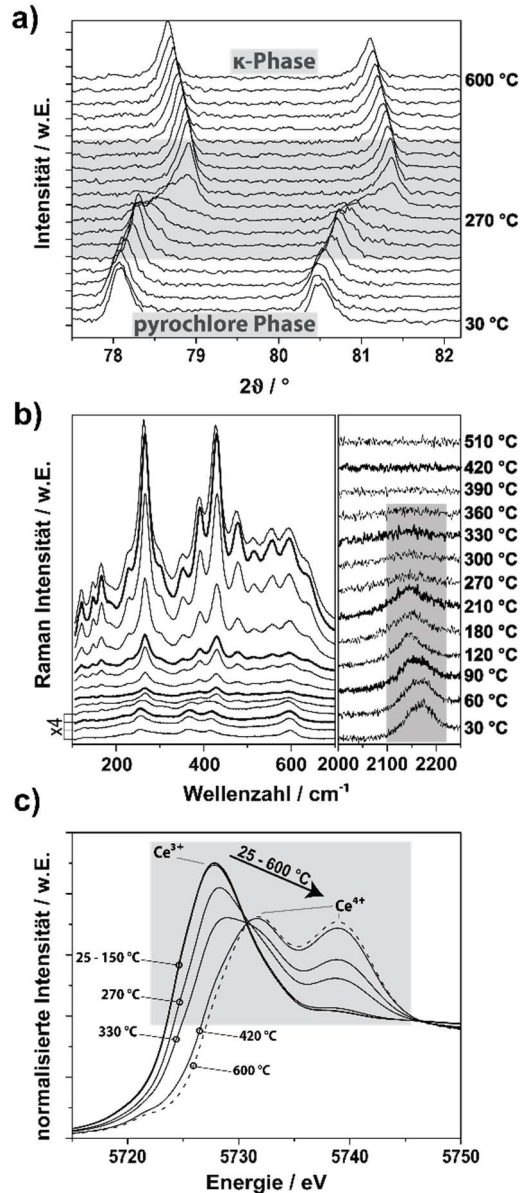


Abbildung 6.3: In-situ-Messungen zur Oxidation der  $\text{pyr-Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . Die XRD- (a) und Raman-Messungen (b) wurden in 30 °C-Heizschritten aufgenommen. Für die quasi-in-situ-XAFS-Messungen (c) sind weniger Messwerte vorhanden, da die Messungen aufwendiger sind. Daher wurden nur bestimmte Temperaturen ausgewählt. Die grau hinterlegten Bereiche markieren den Phasenübergang. XRD- und XAFS-Messungen normiert.



Im letzten Graph in Abbildung 6.3 (c) sind die *quasi-in-situ*-XAFS-Messungen des Heizprozesses zusammengestellt. Diese Messungen der nur teilweise oxidierten *pyr*-Phase wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Zudem sind weniger Temperaturstufen ausgewählt worden, da die Messungen aufwendiger sind und die Messzeit am Synchrotron zeitlich stark limitiert ist. Bei Raumtemperatur wird das XANES-Spektrum der Ce-L<sub>3</sub>-Kante der *pyr*-Phase durch Ce<sup>3+</sup> dominiert. Erwartungsgemäß wird nach der Oxidation bei 600 °C das XANES-Spektrum von der  $\kappa$ -Phase von Ce<sup>4+</sup>-Spezies bestimmt. Bei niedrigen Temperaturen bis 150 °C sind keine Veränderungen aus dem Grundzustand erkennbar. Bei 5728 eV ist ein großes Maximum mit einer sanften Schulter bei 5733 eV und bei 5739 eV eine weitere leichte Erhebung zu erkennen. Das einzelne Maximum lässt auf das Vorhandensein von Ce<sup>3+</sup> schließen. Die beiden bei den höheren Energien auftretenden Maxima treten zusammen auf und werden Ce<sup>4+</sup> zugeschrieben. Zwischen 150 und 600 °C wird das Ce<sup>3+</sup>-Signal stetig kleiner und der Anteil des Ce<sup>4+</sup> nimmt gleichzeitig zu. Erst nach einer Oxidationstemperatur von 600 °C ist das Cer in der Probe komplett zu Ce<sup>4+</sup> oxidiert.

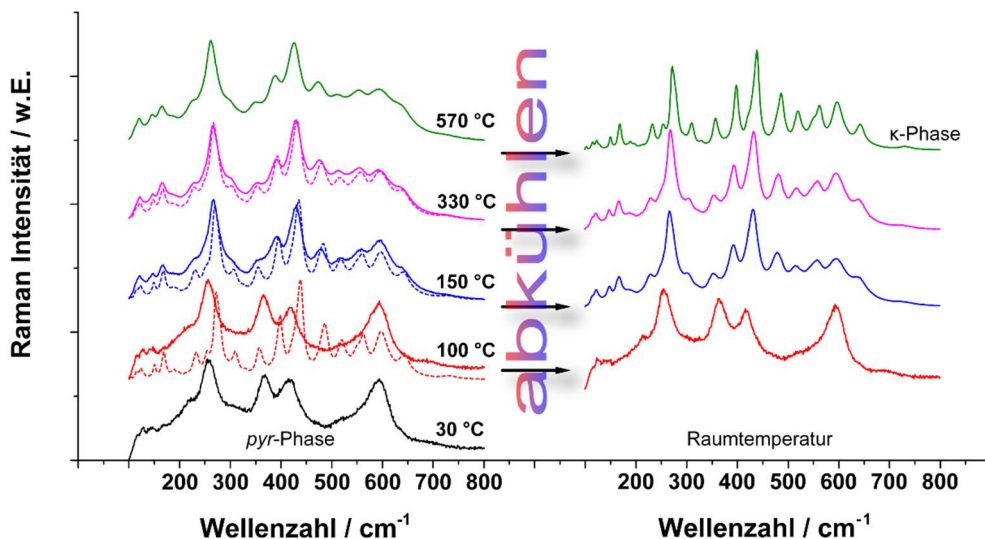


Abbildung 6.4: Links: *in-situ*-Raman-Spektren bei verschiedenen Temperaturen beim Hochheizen in Luftatmosphäre (durchgezogene Linien) und Herunterkühlen (gestrichelte Linien). Rechts: *ex-situ*-Raman-Spektren von Proben, die in Luftatmosphäre nur bis zur angegebenen Temperatur geheizt und dann abgekühlt wurden. Messungen normiert.

Der Einfluss der Temperatur auf die *Raman*-Messungen beschränkt sich jedoch nicht nur auf die reine Oxidation der Probe. Während der Untersuchungen ist aufgefallen, dass sich die aufgenommenen Spektren je nach Messtemperatur verändern. Abbildung 6.4 zeigt auf der linken Seite Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen (alle Messungen sind normiert). Mit durchgezogenen Linien dargestellt sind die Messungen, welche während des Hochheizens bei der jeweils angegebenen Temperatur gemessen wurden. Nach Erreichen der Höchsttemperatur von 570 °C

wurde die Probe sukzessive wieder abgekühlt und bei diesen Temperaturen erneut gemessen (gestrichelte Linien). Es ist zu erkennen, dass mit sinkender Temperatur die Spektren sich nach der vollständigen Oxidation deutlich von den Spektren während des Hochheizens unterscheiden. Es sind nach dem Abkühlen deutlich mehr Banden zu erkennen. Einige bei hohen Temperaturen existente Banden werden zu höheren Wellenzahlen verschoben. Dies ist vor allem bei der Temperatur von 100 °C zu erkennen. Um nun den Einfluss der Temperatur und der Oxidation voneinander trennen zu können, wurden vier Proben der *pyr*-Phase in Luftatmosphäre auf je eine der jeweiligen Temperaturen (100, 150, 330 und 570 °C) hochgeheizt und direkt wieder abgekühlt. Diese Proben wurden dann bei Raumtemperatur vermessen. Zum direkten Vergleich sind diese Messungen auf der rechten Seite der Abbildung 6.4 aufgetragen. Es fällt auf, dass nach dem Abkühlen noch einmal deutlich mehr Banden zu erkennen sind und die vorher schon sichtbaren Signale eine viel höhere Intensität besitzen. Diese Veränderungen sind reversibel, bei einem erneuten Hochheizen ergeben sich identische Spektren, wie schon auf der linken Seite der Abbildung. Erklären lässt sich dieses Phänomen mit der hohen Sensitivität der *Raman*-Messung auf Veränderungen im Anionengitter. Bei höheren Temperaturen kann Sauerstoff ausgebaut werden und diese Fehlstellen erzeugen eine Verbreiterung der Signale (siehe Kapitel 5.2).

### 6.1.2 Auswertung der Messergebnisse

Nach sorgsamer Auswertung der *in-situ*-XRD-Daten können anhand der Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur (Abbildung 6.5a) vier unterschiedliche Temperaturbereiche (I-IV) definiert werden. Im Bereich I bis 100 °C sind keine Veränderungen in der Gitterkonstanten (10,6510 Å) erkennbar. Dies lässt sich sehr einfach erklären, da die Probe auch in der TG-Messung (Abbildung 6.5b) keine Massezunahme zeigt. Die Temperatur ist hier noch nicht ausreichend, um Sauerstoff in die Probe einzubauen. Die Oxidation der *pyr*-Phase bei Raumtemperatur wurde nachgewiesen, diese stoppt aber bei einer Zusammensetzung von  $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7,36}$ <sup>[62,69]</sup> und verläuft deutlich langsamer. Das Erreichen des Wertes von 7,36 für den Sauerstoff in der Summenformel dauert ein Jahr. Im Bereich II wird die Gitterkonstante mit einer Steigung von  $-2,7 \cdot 10^{-4}$  Å/K stetig kleiner, im TG ist eine erste Massezunahme zu verzeichnen. Diese Abnahme der Gitterkonstanten verläuft im Bereich III (250 – 330 °C) mit  $-7,8 \cdot 10^{-4}$  Å/K steiler und die Masse im TG-Signal nimmt noch stärker zu. Laut *Rietveld*-Analyse findet in diesem Bereich (III) die Transformation zur  $\kappa$ -Phase statt. In Bereich IV, oberhalb von 330 °C steigt die Gitterkonstante mit

$+1,1 \cdot 10^{-4} \text{ \AA/K}$  an. Beim Abkühlen der Probe kontrahiert die Einheitszelle mit der gleichen Steigung. Laut TG-Messung wird oberhalb der  $330 \text{ }^\circ\text{C}$  kaum noch Sauerstoff aufgenommen und die Probe verliert beim Abkühlen keine Masse. Die Variation der Gitterkonstante kann also hauptsächlich der thermischen Ausdehnung zugeschrieben werden. Aus der Steigung im Bereich IV der Abbildung 6.5a kann ein thermischer Ausdehnungskoeffizient von  $10,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  bestimmt werden. Dieser ist sehr gut mit dem Ausdehnungskoeffizienten von reinem  $\text{CeO}_2$  mit  $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  vergleichbar<sup>[132]</sup>.

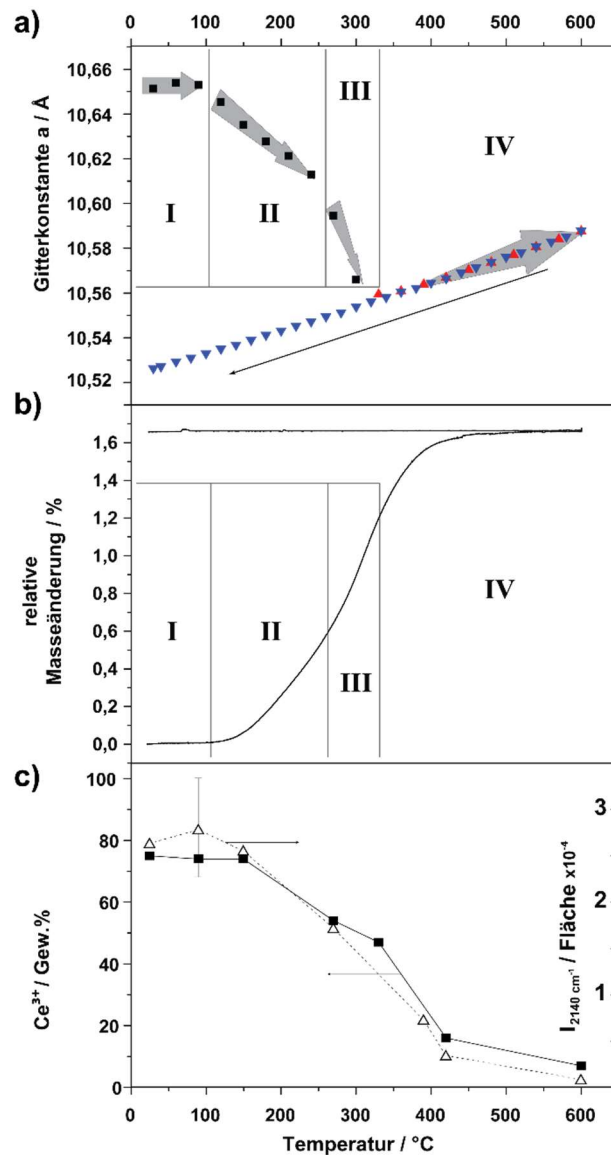


Abbildung 6.5: Auswertung der *in-situ*-Messungen als Funktion der Temperatur: a) Gitterkonstante während der Oxidation der *pyr*-Phase. Vier Temperaturbereiche (I, II, III, IV) mit unterschiedlichen strukturellen Veränderungen sind klar erkennbar. b) TG-Messung der Oxidation inklusive Abkühlen. c)  $\text{Ce}^{3+}$  Gew.-% aus den XAFS-Auswertungen (links) und die auf die Gesamtintensität des Raman-Spektrums normierte Intensität der Mode bei  $2140 \text{ cm}^{-1}$  (rechts).

Bei Raumtemperatur hat die Gitterkonstante einen Wert von 10,5266 Å. Die daraus berechnete Kontraktion der Einheitszelle von 0,1244 Å von der *pyr*- zur  $\kappa$ -Phase wird schon in Kapitel 5.3 behandelt und ist auch in den REM-Aufnahmen von Abbildung 6.6 ersichtlich. Die einzelnen Partikel sind in der *pyr*-Phase stark zusammen gesintert. Die  $\kappa$ -Phase zeigt sehr viele Risse. Die Risse treten nur an den Korngrenzen auf. Dies lässt sich durch ein Schrumpfen der einzelnen Kristallite erklären. Die dadurch resultierende mechanische Spannung kann durch die Erzeugung von Rissen abgebaut werden, welche an den Korngrenzen im Material entstehen.

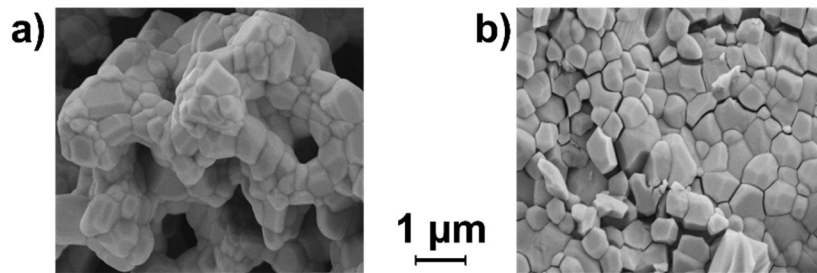


Abbildung 6.6: REM-Aufnahmen der *pyr*-Phase (a) und der  $\kappa$ -Phase (b).

Mittels Dekonvolution der XANES-Spektren wurde der  $\text{Ce}^{3+}$ -Anteil des Cers bestimmt. Die Spektren der mittleren Temperaturen (oberhalb von 25 und unterhalb von 600 °C) werden als Linearkombination der Spektren von reinem  $\text{Ce}^{3+}$  und  $\text{Ce}^{4+}$  angesehen und berechnet. Eine ähnliche Auswertung kann an dem *Raman*-Signal bei 2140  $\text{cm}^{-1}$  der *in-situ*-Messungen angefertigt werden. Wird dieses Signal auf die Gesamtintensität jeder Messung normiert, so zeigt der Verlauf der Intensität mit der Temperatur, ein ähnliches Verhalten, wie auch die XANES-Auswertung (Abbildung 6.5c). Die Probe besteht zunächst bis 150 °C zu 80% aus  $\text{Ce}^{3+}$ . Oberhalb dieser Temperatur folgt der Abfall des  $\text{Ce}^{3+}$ -Signals sehr genau dem invertierten Verlauf des TG-Signals (Abbildung 6.5b und c). Bis 400 °C ist ein starker Anstieg des Gewichts und gleichzeitig ein starker Abfall des  $\text{Ce}^{3+}$ -Signals in den XANES- und *Raman*-Auswertungen zu verzeichnen. Wird die Temperatur weiter erhöht, so flachen die Verläufe deutlich ab. Bei 600 °C kann fast kein  $\text{Ce}^{3+}$  mehr detektiert werden. Lediglich im geringen, einstelligen Prozentbereich kann diese Spezies noch nachgewiesen werden.

### 6.1.3 Diskussion

In diesem Kapitel wurde die Transformation der *pyr*- in die  $\kappa$ -Phase untersucht. Es fällt auf, dass zunächst eine gewisse Temperatur benötigt wird, damit die *pyr*-Phase oxidiert werden kann. Diese Temperatur liegt bei ca. 100 °C. In zwei verschiedenen Geschwindigkeiten wird durch die Sauerstoffaufnahme und der damit verbundenen Oxidation des Cers die Einheitszelle verkleinert. Im selben Maße verringert sich auch der Anteil des  $\text{Ce}^{3+}$  im Material. Im Bereich des zweiten, steilen Abfalls der Gitterkonstanten (Bereich III) geschieht die Phasenumwandlung. Die  $\kappa$ -Phase ist in Bereich IV schon vollständig ausgebildet. Die Beobachtung, dass oberhalb von 330 °C weiterhin Sauerstoff aufgenommen und damit  $\text{Ce}^{3+}$  oxidiert wird, lässt aber erkennen, dass dieses Material in diesem Stadium noch nicht vollständig oxidiert ist. Das Heizen bis auf 600 °C ist also ein nötiger Schritt in der Synthese der  $\kappa$ -Phase. Das TG-Signal ist bei 600 °C gesättigt. Höhere Oxidationstemperaturen sind nicht notwendig, können durch die höhere Mobilität der Kationen sogar die entstandene Kristallstruktur zerstören<sup>[133,134]</sup>.

## 6.2 Einfluss der Atmosphäre auf die Kristallstruktur

In Kapitel 6.1 wurde der Temperaturbereich bestimmt, in dem die Phasenumwandlung stattfindet, der Einfluss der Atmosphäre jedoch nicht besprochen. Es stellt sich die Frage, ob die Phasentransformation von pyr- zur  $\kappa$ -Phase allein von der Temperatur abhängig ist oder auch die Atmosphäre einen Einfluss auf diesen Prozess hat. Um diese Frage beantworten zu können, wurde die pyr-Phase unter Ausschluss von Sauerstoff erhitzt. In einer  $N_2$ -Atmosphäre wurde je eine Probe mit einer Heizrate von  $3\text{ °C/min}$  im Röntgendiffraktometer sowie im Raman-Spektroskop bis zu einer Temperatur von  $400\text{ °C}$  untersucht. Diese Temperatur ist ausreichend, um den Bereich I bis zum Beginn des Bereichs IV abzudecken. Die Messungen sind in Abbildung 6.7 zusammengestellt. Unter Schutzatmosphäre kann in diesem Bereich sowohl durch XRD-Messungen in Abbildung 6.7a, als auch mittels Raman-Spektroskopie in Abbildung 6.7b keinerlei Veränderung beobachtet werden. Durchaus nachvollziehbar ist die thermische Stabilität des Kationengitters. Dies kann aus den XRD-Messungen geschlossen werden. Mittels Raman-Spektroskopie kann jedoch ebenfalls keine Veränderung mit der Temperatur festgestellt werden. Diese Methode reagiert äußerst sensitiv auf Veränderungen im Sauerstoffuntergitter. Dies bestätigt, dass es keinerlei strukturelle Veränderungen unter Sauerstoffausschluss gibt.

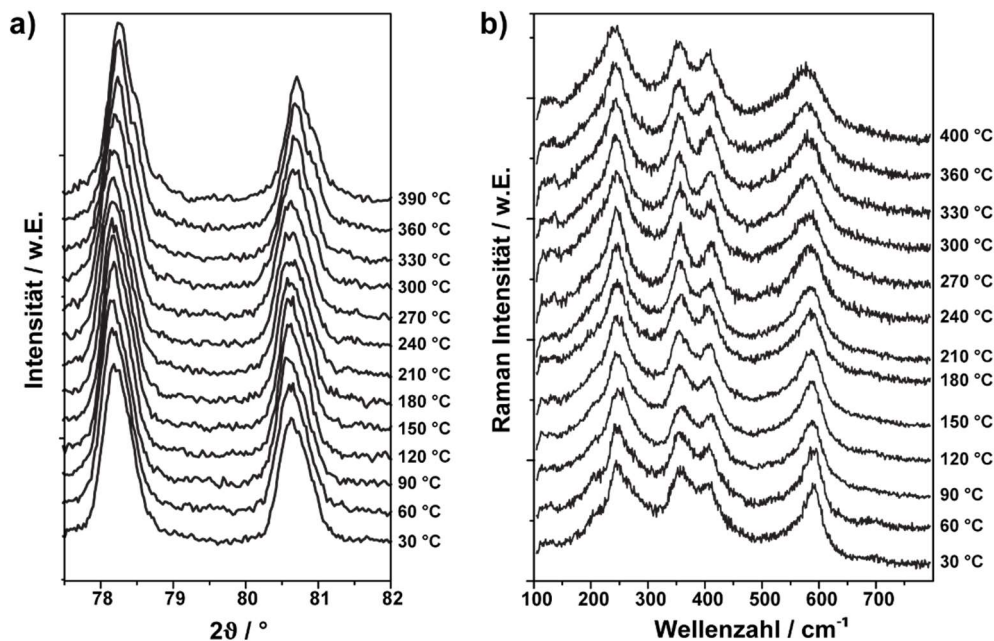


Abbildung 6.7: Ergebnisse der *in-situ*-Messungen des Heizens von pyr-Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> unter  $N_2$ -Atmosphäre bis auf  $400\text{ °C}$ . a) Ausschnitt aus den XRD-Messungen ( $CuK\alpha_2$ -Anteil per PANalytical Software entfernt). b) Raman-Spektren bei ausgewählten Temperaturen. Messungen sind normiert.

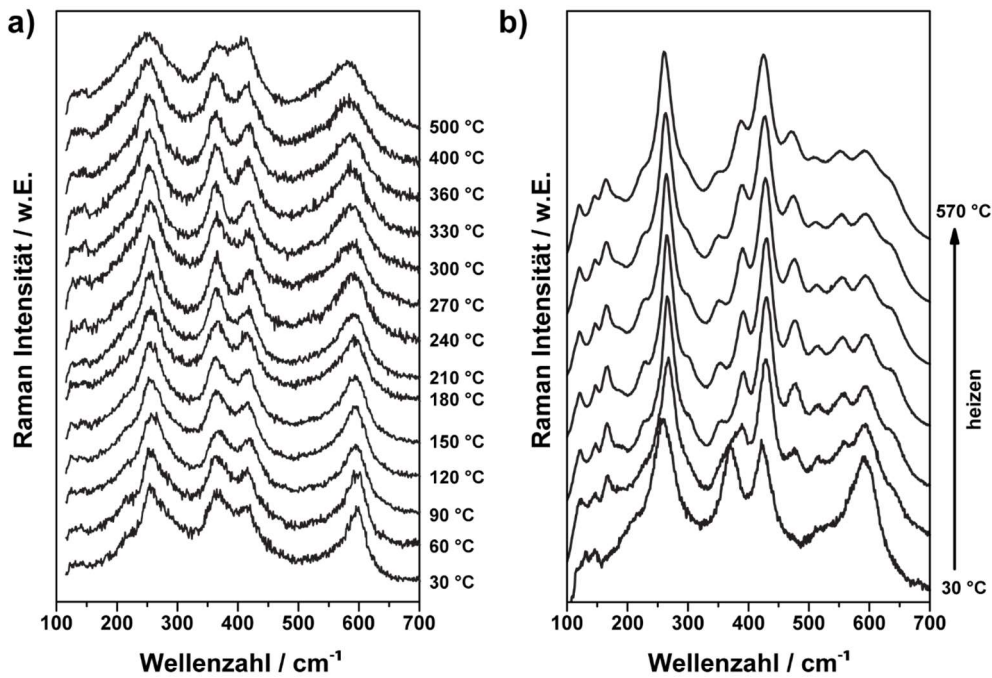


Abbildung 6.8: Vergleich der *in-situ*-Raman-Messungen des Heizens unter N<sub>2</sub>- (a) und unter Luft-Atmosphäre (b). Messungen normiert.

Um dies näher zu beleuchten, werden die *Raman*-Messungen mit und ohne Einfluss von Sauerstoff in Abbildung 6.8 noch einmal gegenübergestellt. Unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre (a) können bei 500 °C minimale Veränderungen festgestellt werden, welche nicht eindeutig zugeordnet werden können. Die Banden sind leicht verbreitert und die zwei sich überschneidenden Banden um 400 cm<sup>-1</sup> besitzen ein umgekehrtes Intensitätsverhältnis im Vergleich zu geringeren Temperaturen. Dies kann auch ein reiner Temperatureffekt sein, der reversibel ist. Viel erheblichere Veränderungen sind unter Luftatmosphäre (b) zu erkennen. Schon bei niedrigen Temperaturen werden Banden verschoben und es entstehen neue Signale. Diese gehören zur  $\kappa$ -Phase und überlagern durch ihren höheren Streuquerschnitt (siehe Kapitel 6.1) mögliche Signale der *pyr*-Phase deutlich.

Diese Versuchsreihe bestätigt, dass die Transformation der *pyr*- in die  $\kappa$ -Phase kein reiner Temperatureffekt ist. Die Phasentransformation im Bereich III (270 bis 330 °C) ist nur dann zu verzeichnen, wenn sowohl das Temperaturfenster erreicht, als auch Sauerstoff in der Atmosphäre vorhanden ist. Wird die *pyr*-Phase jedoch in einer inerten Atmosphäre erhitzt, so kann die Probe keinen Sauerstoff aufnehmen. Dieser Schritt ist jedoch, zusammen mit der erhöhten Mobilität durch die Temperatur, entscheidend für die Synthese der  $\kappa$ -Phase. Ohne den Einfluss von Sauerstoff ist die *pyr*-Phase auch bei höheren Temperaturen bis 500 °C stabil.

## 6.3 Einfluss der Reduktionstemperatur auf die Kristallstruktur

Die Herstellung einer phasenreinen *pyr*-Phase benötigt eine hohe Reduktionstemperatur, um Sauerstoff aus dem Gitter auszubauen und die Mobilität der Kationen zu gewährleisten. Bis auf wenige Ausnahmen mit einer Reduktionstemperatur von 1400 °C<sup>[70,135]</sup> wurden die in der Literatur beschriebenen Proben zumeist nur bei maximal 1300 °C reduziert<sup>[67,68,71,134,136,137]</sup>. Um die ideale Reduktionstemperatur zu bestimmen, wurde die *t'*-Phase bei unterschiedlichen Temperaturen reduziert und die entstandenen *pyr*- und  $\kappa$ -Phasen wurden charakterisiert.

### 6.3.1 *pyr*-Phase bei unterschiedlichen Reduktionstemperaturen

In Abbildung 6.9 sind die XRD-Messungen von Proben nach drei unterschiedlichen Reduktionstemperaturen zusammengefasst. Die bei 1300 °C reduzierte Probe zeigt asymmetrische und breitere Reflexe als die bei höheren Temperaturen präparierten Proben. Nur 44% dieser Probe liegen laut *Rietveld*-Analyse in der *pyr*-Phase vor, der restliche Anteil wird durch die Kristallstruktur des *c*-Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> bestimmt. Diese Phase besitzt die gleichen Hauptmaxima wie die *pyr*-Phase, jedoch nicht die gewünschte Ordnung im Kationengitter. Dies ist auch an dem kaum existenten (111)-Reflex bei 14° (2 $\theta$ ) erkennbar. Die zwei vorherrschenden Phasen mit leicht unterschiedlichen Gitterkonstanten (10,6728(4) für die *pyr*- und 5,3660(9) Å für die *c*-Phase) erklären auch die Breite und Asymmetrie der Hauptmaxima. Es überlagern sich je zwei Reflexe mit leicht abweichender Position. Ebenfalls zur höheren Halbwertsbreite (FWHM) trägt die geringe Kristallitgröße von 37 nm bei, welche sich aus der *Rietveld*-Verfeinerung ergibt. Im XRD der bei 1400 °C reduzierten Probe sind die Reflexe deutlich schärfer. Dies zeigt auch die höhere gemittelte Kristallitgröße von 66 nm. Bei höheren Temperaturen wird ein stärkeres Sintern der Partikel erwartet. Auch der (111)-Reflex ist deutlich zu erkennen, was auf eine Ordnung der Kationen schließen lässt. Die *Rietveld*-Verfeinerung lässt bei dieser Probe auf eine fast perfekte *pyr*-Phase mit einer Gitterkonstanten von 10,6639(2) Å schließen. Wird die Reduktionstemperatur um weitere 100 °C erhöht, so verschieben sich die Reflexe leicht zu etwas kleineren 2 $\theta$ -Werten, woraus man auf eine etwas größere Gitterkonstante von 10,6765(2) Å schließen kann. Aus der etwas geringeren Halbwertsbreite der Reflexe kann eine mittlere Kristallitgröße von 78 nm berechnet werden. Diese Ergebnisse sind in der Tabelle 6.1 zusammengefasst.



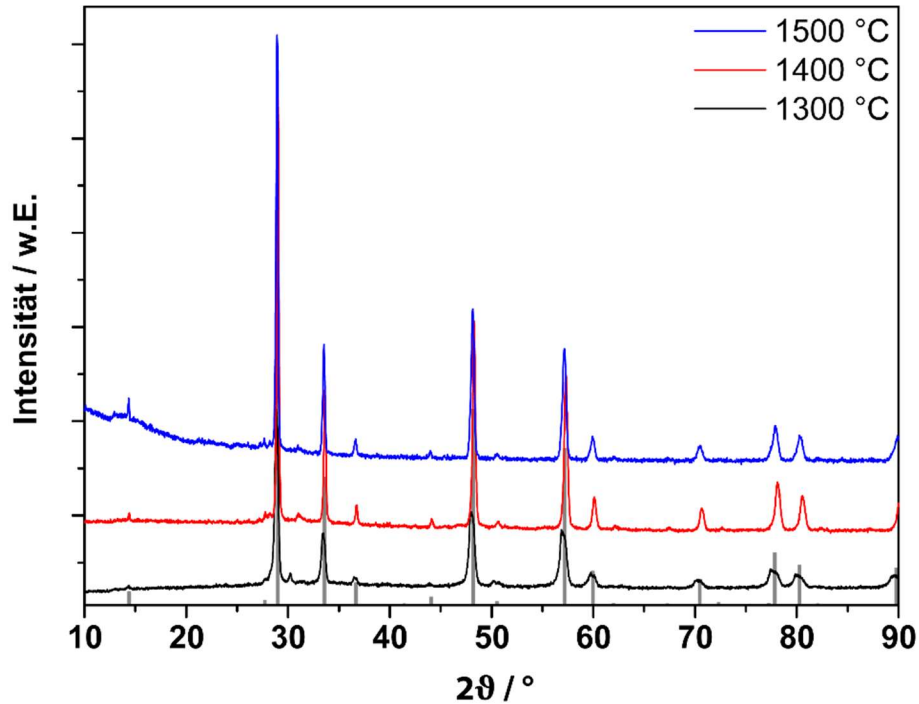


Abbildung 6.9: XRD-Messungen der *pyr*-Phase, präpariert bei unterschiedlichen Reduktionstemperaturen aus der *t'*-Phase. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Messungen gestapelt. Die Referenzkarte JCPDS Nr. 16-8600 der *pyr*-Phase ist durch graue Balken eingefügt. Messungen normiert.

Tabelle 6.1: Zusammensetzungen und Strukturdetails aus der *Rietveld*-Verfeinerung für *pyr*-Phasen, hergestellt bei unterschiedlichen Reduktionstemperaturen ( $T_{\text{red}}$ ).

$T_{\text{red}}$ / °C	Hauptphase – <i>pyr</i> -Phase			Minderheitsphase	
	Anteil / Gew.-%	Mittlere Kristallit- größe / nm	Gitterkonstante / Å	Anteil / Gew.-%	Mittlere Kristallit- größe / nm
<b>1300</b>	44	37	10,6728(4); 5,3660(9)	56 ( <i>c</i> -Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub> )	21,4
<b>1400</b>	100	66	10,6639(2)	0	-
<b>1500</b>	100	78	10,6765(2)	0	-

Auch mittels *Raman*-Spektroskopie (Abbildung 6.10) sind Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Temperaturen erkennbar. Die geringste Reduktionstemperatur lässt auch hier Besonderheiten erkennen. Die *Raman*-Signale sind breiter und überlagern sich stärker als in den Messungen der anderen Proben. Eine Bande im Bereich um 470 cm<sup>-1</sup> kann zusätzlich detektiert werden. Knapp unterhalb von 470 cm<sup>-1</sup> liegt auch die dominante Bande des *c*-Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub><sup>[37]</sup>. Die *Raman*-Spektren der beiden vorhandenen Phasen scheinen sich mit ähnlich hoher Intensität zu überlagern. Bei höheren Reduktionstemperaturen sind nur geringe Unterschiede erkennbar. Beide

Spektren zeigen die gleiche Anzahl an *Raman*-Banden, jedoch mit leicht unterschiedlichen relativen Intensitäten. Auch für andere Oxide in der pyrochloren Struktur ist dieses Phänomen in Abhängigkeit von der Stöchiometrie bekannt<sup>[119]</sup>. Unordnung im Anionengitter kann zu solchen Intensitätsschwankungen, wie sie zwischen den Proben, die bei 1400 und 1500 °C reduziert wurden, erkennbar sind<sup>[58]</sup>.

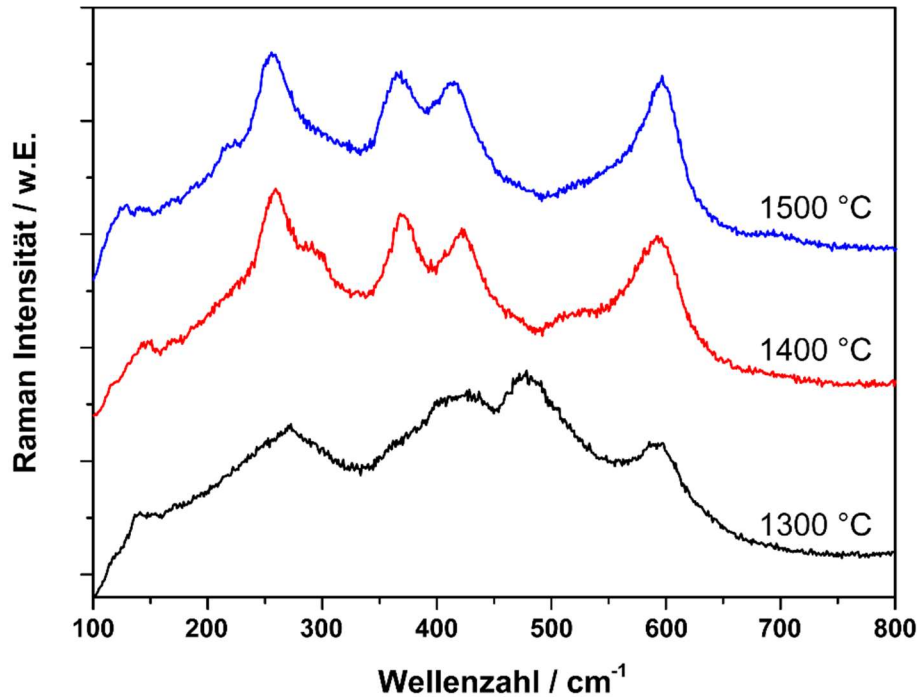


Abbildung 6.10: *Raman*-Spektren der *pyr*-Phase, hergestellt bei unterschiedlichen Reduktionstemperaturen. Messungen sind normiert.

In Abbildung 6.11 sind die Ergebnisse der XAFS-Messungen zusammengefasst. In der XANES-Auswertung (a) sind nur sehr subtile Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Proben erkennbar. Vor allem der sogenannte *pre-edge* (18005 eV) sieht identisch aus. Ist dieses Merkmal so ausgeprägt, wie in diesem Fall, so indiziert es eine sehr hohe lokale Symmetrie um das Zr-Atom. Dies ist sowohl für die *pyr*- als auch die *c*-Phase der Fall. Daher können für diese Proben aus der XANES-Region keine nützlichen Informationen gezogen werden.

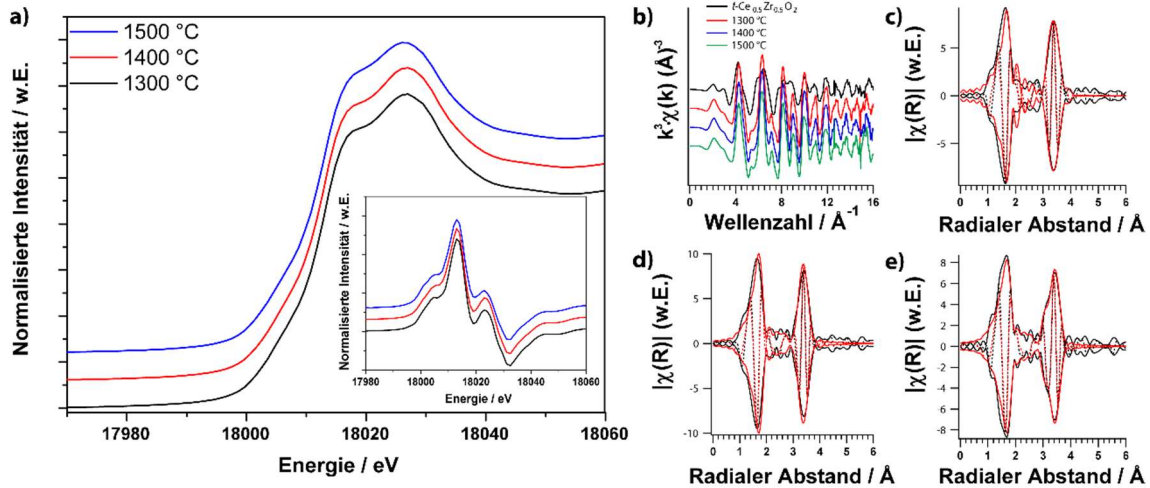
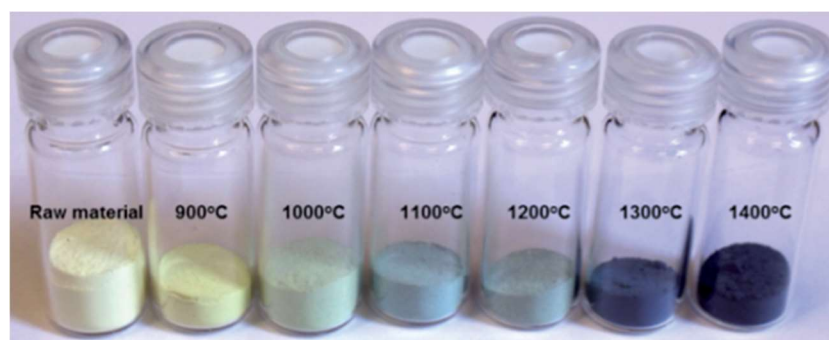


Abbildung 6.11: a) XANES-Spektren mit erster Ableitung. b)  $k^3$ -gewichtete EXAFS-Funktion und Fouriertransformation mit den zugehörigen imaginären Anteilen der pyr-Phasen bei c) 1300 °C, d) 1400 °C und e) 1500 °C. (Schwarz: Messung; rot: Anpassung; durchgezogene Linie: Betrag; gepunktete Linie: Imaginärwerte. Daten nicht Phasenkorrigiert).

Mehr Informationsgehalt besitzt jedoch der EXAFS-Bereich. Zunächst einmal ist ein deutlicher Unterschied zwischen den drei pyr-Phasen zur  $t'$ -Phase erkennbar (b). Die drei Fouriertransformationen (FT, c-e) sind sich sehr ähnlich und zeigen durch die Anpassung (als Startpunkt wurden die Phasen und Daten aus der *Rietveld*-Analyse genutzt) je ein erstes Maximum (erste Koordinationsschale) bei ca. 2,1  $\text{\AA}$  und ein zweites bei 3,8  $\text{\AA}$ . Die erste Koordinationsschale kann der Zr-O-Bindung und die zweite der Zr-Ce- beziehungsweise Zr-Zr-Bindung zugeordnet werden. Die Gesamtintensität der 1500 °C Probe fällt bei hohen  $k$ -Werten leicht ab. Dieser Abfall ist in der FT als leichte Aufspaltung der zweiten Koordinationsschale zu erkennen (e), welche in der 1400 °C-Probe schon in Ansätzen erkennbar ist (d). Dies schlägt sich in leicht unterschiedlichen Zr-Ce bzw. Zr-Zr-Abständen für diese beiden Proben nieder<sup>[58]</sup>. Die Zr-O-Abstände zeigen eine Expansion bei steigender Reduktionstemperatur. Aber auch die Zr-O-Koordination erscheint bei der 1500 °C-Probe weniger monodispers und zeigt eine leichte Schulter des Maximums zu kleinerem radialen Abstand. Dies deutet auf Relaxationsprozesse der Sauerstoffionen in der Umgebung der Zr-Ionen hin<sup>[51]</sup>. Ist der Sauerstoff von vier Ce-Ionen umgeben (8a), ist keine Veränderung zu beobachten. Im Gegensatz dazu relaxiert der 48f-Sauerstoff, welcher von je zwei Ce- und zwei Zr-Ionen umgeben ist, in Richtung der Sauerstoffvakanz, welche auf der *Wyckoff*-Position 8b sitzt (siehe Kapitel 2.6, Abbildung 2.9).

Ein weiteres Indiz, welches für eine hohe Reduktionstemperatur spricht, lässt sich in der Literatur finden. *Wang et al.* haben CZO bei Temperaturen von 900 bis 1400 °C reduziert und die Farbe des Produktes verglichen<sup>[138]</sup>. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.12 zusammengefasst. Je höher die Reduktionstemperatur, desto dunkler erscheint auch das Produkt. Der blau/grau-Anteil in der

Probe steigt kontinuierlich, sodass ab 1300 °C keine gelblichen, hellen Partikel zu erkennen sind. Anzumerken ist, dass vor allem bei großen Partikeln auffällt, dass die Reduktion Partikelweise abläuft. So sind bei nicht vollständiger Reduktion sowohl gelbe als auch anthrazitfarbene Partikel in der Probe. Diese lassen sich separieren und zeigen auch zusätzlich zur Farbe unterschiedliche Eigenschaften<sup>[96]</sup>. Daher kann der graduelle Farbwechsel mit der Reduktionstemperatur so interpretiert werden, dass mit höherer Temperatur die Reduktion Korn für Korn immer weiter fortschreitet, bis sie bei 1500 °C vollständig abgeschlossen ist. Die Autoren um *Wang* beschreiben die Probe nach 1400 °C Reduktionstemperatur selbst als dunkelblau, nicht aber anthrazitfarben oder schwarz, wie die Probe nach der Reduktion bei 1500 °C aussieht.



**Abbildung 6.12: Farbeindruck eines CZO nach verschiedenen Reduktionstemperaturen.**  
Entnommen aus <sup>[138]</sup>.

### 6.3.2 $\kappa$ -Phase als Oxidationsprodukt unterschiedlicher pyr-Phasen

Im nächsten Schritt wurden die drei unterschiedlichen pyr-Phasen aus Kapitel 6.3.1 wieder unter Luft bei 600 °C oxidiert. Daraus ergaben sich erneut drei Proben, die nach der Reduktionstemperatur benannt und mittels XRD, *Raman*-Spektroskopie und XAFS untersucht wurden.

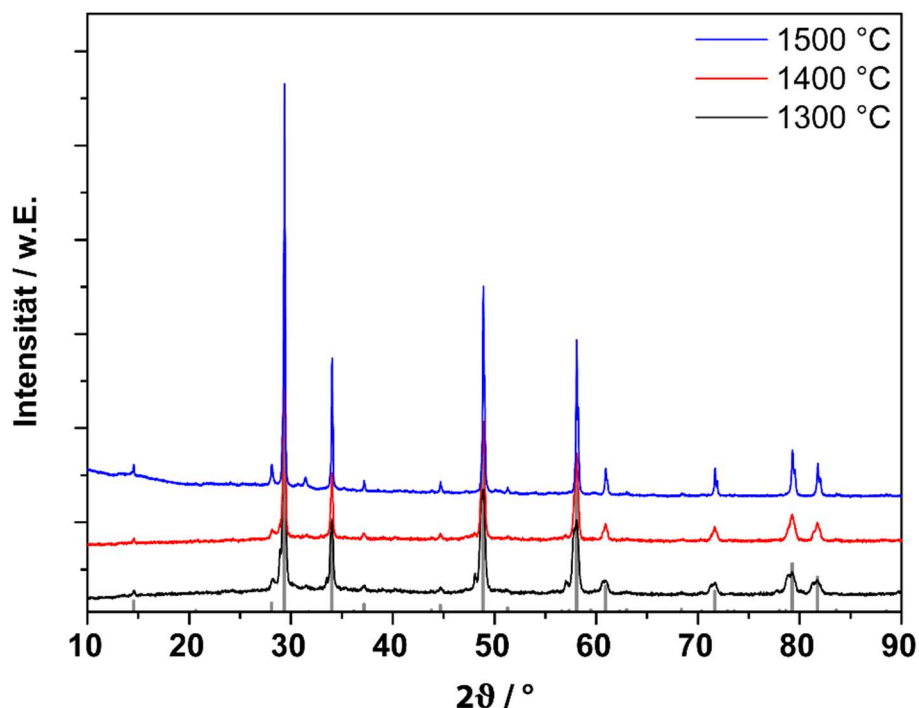


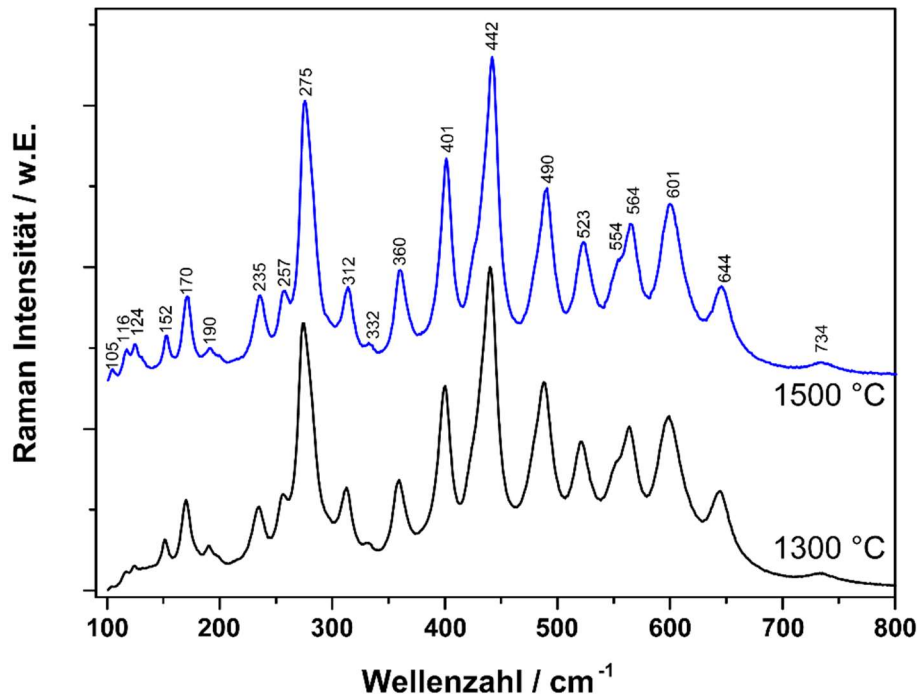
Abbildung 6.13: XRD-Messungen der pyr-Phase, präpariert bei unterschiedlichen Reduktionstemperaturen aus der  $t'$ -Phase. Messungen gestapelt. Die Referenzkarte JCPDS Nr. 90-465 der pyr-Phase ist durch graue Balken eingefügt. Messungen normiert.

Die XRD-Messungen der Proben sind in Abbildung 6.13 zusammengefasst. Die Hauptreflexe der drei Proben erscheinen an jeweils der gleichen Position, was in der Auswertung zu fast identischen Gitterkonstanten führt. Diese lauten 10,53 Å für die 1300 °C und je 10,52 Å für die 1400- und 1500 °C-Probe. Interessanterweise zeigt nicht nur die 1300 °C, sondern auch die 1400 °C Probe zusätzliche Phasen (siehe Tabelle 6.2). Allein die 1500 °C Probe besteht laut *Rietveld*-Analyse zu 100% aus der  $\kappa$ -Phase.

**Tabelle 6.2: Zusammensetzungen und Kristall-Details aus der Rietveld-Verfeinerung für  $\kappa$ -Phasen, hergestellt bei unterschiedlichen Reduktionstemperaturen ( $T_{\text{red}}$ ).**

$T_{\text{red}}$ / °C	Hauptphase – $\kappa$ -Phase		Minderheitsphase	
	Anteil / Gew.-%	Mittlere Kristallitgröße / nm	Anteil / Gew.-%	Mittlere Kristallitgröße / nm
1300	44,8	40,8	52,5 ( <i>c</i> -Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub> ) 2,7 ( <i>t'</i> -Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub> )	27,4 79,9
1400	96,6	56,6	3,4 ( <i>c</i> -Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub> )	62,4
1500	100	166,5	0	-

Die mittleren Kristallitgrößen von den niedrigeren Reduktionstemperaturen ähneln sehr den Größen der korrespondierenden *pyr*-Phasen. Dies ist zu erwarten, da die Temperatur der Oxidation deutlich unterhalb der Reduktion liegt, also kein Sintern zu erwarten ist. Das Verhalten der 1500 °C Probe ist ein deutlich anderes. Die mittlere Kristallitgröße wird bei der Oxidation bei 600 °C von 78 (*pyr*-Phase) auf 167 nm ( $\kappa$ -Phase) mehr als verdoppelt. Dieses Verhalten kann nicht durch Mikroverspannungen erklärt werden, was durch die *Rietveld*-Analysen bestätigt wird. Dieses Verhalten kann durch Ausheilung von Antiphasengrenzen erklärt werden. Solche Abgrenzungen trennen kohärente Domänen, welche um nur einen Teil der Gitterkonstante verschoben sind. Diese Verschiebung kann durch milde Temperaturen aufgehoben werden, wodurch die Kristallite zusammenwachsen.



**Abbildung 6.14: Raman-Spektren der  $\kappa$ -Phase, hergestellt bei unterschiedlichen Reduktionstemperaturen. Messungen sind normiert.**

Werden die Proben durch *Raman*-Spektroskopie untersucht, so sind mehr Banden als für die *pyr*-Phasen zu erkennen. Diese sind deutlich schärfer und überlappen weniger miteinander. Es gibt keinen Unterschied zwischen der 1300 °C und 1500 °C Probe (Abbildung 6.14). Dies ist zunächst erstaunlich, da sich die *Raman*-Messungen der *pyr*-Phasen stark voneinander unterscheiden, die daraus resultierenden oxidierten Proben jedoch nicht. Besonders erstaunlich ist dieses Verhalten, da die 1300 °C Probe zu 56% aus  $c\text{-Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$  besteht. Diese Phase müsste durch eine intensive Bande bei  $470\text{ cm}^{-1}$  sichtbar sein. Allerdings ist dieses Signal in beiden Messungen nicht erkennbar. Erklärt werden kann dieses Verhalten durch einen deutlich höheren *Raman*-Streuquerschnitt für die  $\kappa$ -Phase als für die *pyr*- und *c*-Phasenmischung. Die Intensitäten der  $\kappa$ -Phase sind um mindestens eine Größenordnung höher als die gemessenen Intensitäten der anderen Phasen, so dass diese einfach im Untergrund untergehen (siehe Kapitel 6.1, Abbildung 6.3b). Zudem hilft der Oxidationsprozess, das Sauerstoffgitter auszuheilen und damit die Fehlordnung zu korrigieren. Aus diesen Gründen sind die *Raman*-Spektren der beiden Proben identisch und stimmen auch mit den Daten aus der Literatur überein<sup>[60,71,127,129,130,139,140]</sup>.

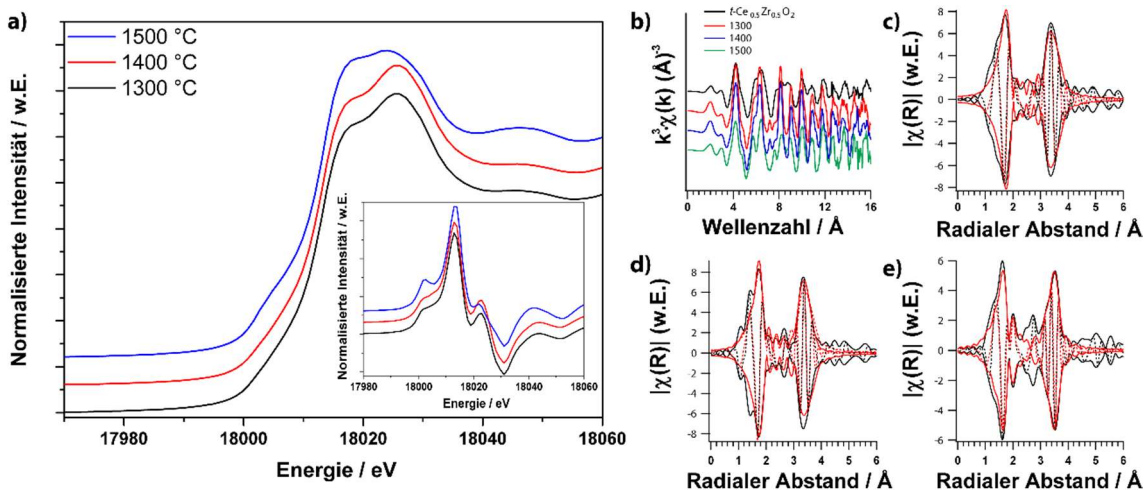


Abbildung 6.15: a) XANES-Spektren mit erster Ableitung. b)  $k^3$ -gewichtete EXAFS-Funktion und FT mit den zugehörigen imaginären Anteilen der  $\kappa$ -Phasen bei c) 1300 °C, d) 1400 °C und e) 1500 °C. (Schwarz: Messung; rot: Anpassung; durchgezogene Linie: Betrag; gepunktete Linie: Imaginärwerte. Daten nicht Phasenkorrigiert).

In den XANES-Messungen (Abbildung 6.15a) kann zwischen der 1300- und 1400 °C-Probe kaum unterschieden werden. Der *pre-edge* bei 18005 eV ist nur wenig ausgeprägt. Die 1500 °C-Probe hebt sich von den niedrigeren Reduktionstemperaturen ab und zeigt einen deutlich ausgeprägten *pre-edge* (erste Ableitung in der Vergrößerung). Ein solches Merkmal wird durch eine achtfache Koordination des Sauerstoffs um das Zr-Atom hervorgerufen. Diese Koordination kann in zwei ineinander verschränkte Tetraeder mit unterschiedlicher Bindungslängen aufgeteilt werden<sup>[58]</sup>.

Das Hauptmaximum oberhalb von 18020 eV dieser Messungen ist aufgespalten. Das Intensitätsverhältnis der beiden Beiträge ist für die niedrigen Temperaturen identisch, verändert sich allerdings bei 1500 °C. Dieses Verhalten ist für kubisches  $\text{ZrO}_2$  bekannt<sup>[73,117,141]</sup>. Diese Ausprägungen können als eine bessere Entwicklung der  $\kappa$ -Phase bei der 1500 °C-Probe interpretiert werden.

Wird der EXAFS-Bereich der Messungen (Abbildung 6.15b-e) betrachtet, ist ein deutlicher Unterschied aller drei  $\kappa$ -Phasen zur  $t'$ -Phase zu erkennen. Die Proben niedrigerer Temperaturen unterscheiden sich, wie auch nach der Reduktion, nicht. Analog zu diesen Messungen zeigt die 1500 °C-Probe jedoch ein abweichendes Verhalten. Die Auswertung macht deutlich, dass sich mit steigender Reduktionstemperatur die Zr-O-Abstände vergrößern<sup>[58]</sup>. Dem gegenüber zeigen die Zr-Kation-Abstände (zweite Schale) keinen klaren Trend zur Expansion. Vielmehr ist eine Verschiebung der Zr-Ce- und Zr-Zr-Abstände, welche sich stärker auf das  $\text{Zr}_2$ -Atom auswirkt. Im Vergleich zu den niedrigeren Reduktionstemperaturen sind die Zr-Kationen im Mittel näher an den betrachteten Zr-Kationen als die Ce-Pendants.

### 6.3.3 Diskussion

In diesem Kapitel wurde der Einfluss der Reduktionstemperatur einer  $t'$ -Phase auf die Bildung einer pyr-Phase und der daraus hergestellten  $\kappa$ -Phase untersucht. Dazu wurden die Reduktionstemperaturen 1300, 1400 und 1500 °C ausgewählt und die resultierenden pyr-Phasen charakterisiert. Mittels XRD, Raman-Spektroskopie und XAFS wurden die Kristallstrukturen untersucht und die Reinheit der Proben bestimmt. Der Begriff Reinheit bezieht sich in diesem Fall auf den prozentualen Anteil der gewünschten Phase in der untersuchten Probe. In diesem Kapitel wird erneut deutlich, warum es wichtig ist, sich nicht auf eine Charakterisierungsmethode zu verlassen, sondern ein Material mittels unterschiedlicher Instrumente zu untersuchen. Jede Methode besitzt ihre eigene Sensitivität und betrachtet andere Eigenschaften eines Materials. So kann mit XRD eine Kristallstruktur und ihre Gitterparameter sehr genau bestimmt werden. Aufgrund des geringen Streuquerschnitts von leichten Elementen kann die Position der Sauerstoffatome jedoch nicht sehr genau bestimmt werden. Betrachtet man die gleiche Probe jedoch mittels Raman-Spektroskopie, so reagieren die erhaltenen Messungen viel sensibler auf Fehlstellen im Untergitter der Sauerstoffatome. Auch durch die Röntgenabsorption können viele nützliche Daten zur lokalen Geometrie und Zusammensetzung gewonnen werden, welche mit keiner anderen Methode erreichbar sind.



Die Untersuchungen zeigen, dass eine Temperatur von 1300 °C nicht ausreichend ist, um eine Phasenreine *pyr*-Probe herzustellen. Es bilden sich sowohl für das reduzierte als das oxidierte Material auch zwei zusätzliche Phasen. Ein ähnliches Verhalten ist auch für 1400 °C als Reduktionstemperatur zu erkennen. Der prozentuale Anteil der jeweils gewünschten Phasen ist zwar erheblich höher, jedoch kann für die finale  $\kappa$ -Phase keine 100% Reinheit bestätigt werden. Allein bei 1500 °C ist sowohl in der pyrochloren Zwischenstufe als auch in der  $\kappa$ -Phase ausschließlich die gewünschte Kristallstruktur nachgewiesen worden. Somit wird bestätigt, dass mit dem hier dargestellten Syntheseweg die Temperatur von 1500 °C vonnöten ist, um die  $\kappa$ -Phase herzustellen.



## 7 Die Farbe von CZO

Heutige Charakterisierungsmethoden von Materialien sind extrem genau und dringen in Bereiche vor, die noch vor einigen Jahrzehnten unerreichbar waren. Bestehende Geräte werden verbessert oder sogar neue Methoden entwickelt. So unterschiedlich die Charakterisierungsmethoden auch sind, so haben die meisten eines gemeinsam: Die jeweilige Probe wird in einem abgeschlossenen Bereich (Ofen, Reaktions- oder Messkammer) analysiert und ist erst nach der Entnahme wieder mit dem Auge zu betrachten. Das menschliche Auge ist also ein heutzutage deutlich unterschätztes und daher wenig benutztes Analyseinstrument.

Die Farbe eines Materials birgt jedoch viele Informationen. Es lassen sich zum Beispiel Rückschlüsse auf die Bandlücke eines Halbleiters ziehen. Der Farbeindruck eines solchen Materials ergibt sich aus der Zusammensetzung des reflektierten Lichtes der Oberfläche. Auf eine Probe eingestrahktes Licht kann entweder reflektiert oder absorbiert werden. In einem idealen Halbleiter wird Strahlung reflektiert, die energetisch unterhalb der Bandlücke liegt. Sobald die Energie der einfallenden Strahlung größer ist als die Bandlücke, so kann diese absorbiert werden<sup>[142]</sup>. Die beobachtete Farbe dieses Materials kann dann nach erster Näherung mithilfe der Komplementärfarben in Abbildung 7.1 erklärt werden. Wird aus dem eingestrahkten Licht zum Beispiel rotes Licht durch das Material absorbiert, so reflektiert es blaugrünes Licht.

absorbiertes Licht		transmittiertes Licht
Wellenlänge	Farbe	beobachtete Farbe
730 nm	purpur	grün
640 nm	rot	blaugrün
590 nm	orange	blau
550 nm	gelb	violett-blau
530 nm	gelbgrün	violett
510 nm	grün	purpur
490 nm	blaugrün	rot
450 nm	blau	orange
425 nm	violett-blau	gelb
400 nm	violett	gelbgrün

Abbildung 7.1: Komplementärfarben und zugehörige Wellenlängen.

Um diese Relation von Lichtenergie und Wellenlänge verstehen zu können, muss Gleichung 5.1 in Betracht gezogen werden. Die Lichtenergie  $E_{\text{hv}}$  ist proportional zur Frequenz  $\nu$  des Lichtes. Der Proportionalitätsfaktor dieser Gleichung ist  $h$ , das Planck'sche Wirkungsquantum mit einem Wert von  $6,626070 \cdot 10^{-34}$  J·s. Mit dem Wissen, dass  $\nu$  und die Wellenlänge  $\lambda$  äquivalent sind und sich durch die Lichtgeschwindigkeit  $c$  ineinander umrechnen lassen (Gleichung 5.2), ist ersichtlich, dass bei größer werdender Wellenlänge die Energie des Lichtes verringert wird (Gleichung 5.3).

$$E_{\text{hv}} = h \nu \quad (5.1)$$

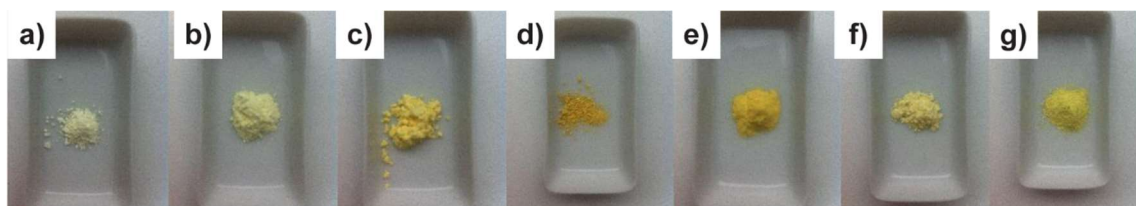
$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (5.2)$$

$$E_{\text{hv}} = h \frac{c}{\lambda} \quad (5.3)$$

Nicht immer jedoch ist die Lichtabsorption eines Materials auf die reine Bandlücke zurückzuführen. So können Kristalldefekte zu einer erhöhten Absorption führen. Wird zum Beispiel Sauerstoff aus einem CZO ausgebaut, so entstehen Sauerstoffvakanten. Auch die im Kristall zurückgebliebenen Elektronen (zwei Elektronen pro Sauerstoffatom) führen zu zusätzlichen elektronischen Niveaus, die innerhalb der Bandlücke liegen können. Durch solche zusätzlichen Niveaus wird die *effektive* Bandlücke verkleinert und damit für die Absorption benötigte Energie deutlich herabgesetzt<sup>[143]</sup>. Ein solches Verhalten ist anhand der *pyr*-Phase zu beobachten. Obwohl das Material weiterhin ein CZO mit einem Ce/Zr-Verhältnis von eins ist, erscheint es anthrazitfarben bis schwarz. Der Großteil des auf die Probe eingestrahnten Lichtes wird also absorbiert. Durch die stark reduzierenden Bedingungen während der Herstellung der *pyr*-Phase wird so viel Sauerstoff aus dem Material entfernt, dass die enorm hohe Defektdichte die Farbe bestimmt.

## 7.1 Abhängigkeit von dem Mischungsverhältnis Ce/Zr

Betrachtet man CZO von unterschiedlichen Zusammensetzungen, so ist erkenntlich, dass sich die Farbe des Materials mit dem Zr-Gehalt verändert (Abbildung 7.2). Sobald Zirkonium in das  $\text{CeO}_2$ -Gitter eingebaut wird, verändert sich die Farbe von blassem zu einem intensiveren Gelb. Bis zu einer mittleren Zusammensetzung wird die Farbe stetig dunkler (a-d). Dieses Verhalten ist bekannt aus der Literatur<sup>[59,144]</sup>. Bei einem  $x > 0,5$  in  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  verändert sich die Farbe wieder zu einem blassen Gelbton (d und f). Die  $\kappa$ -Phase in Abbildung 7.2g besitzt eine intensiv gelbe Farbe.

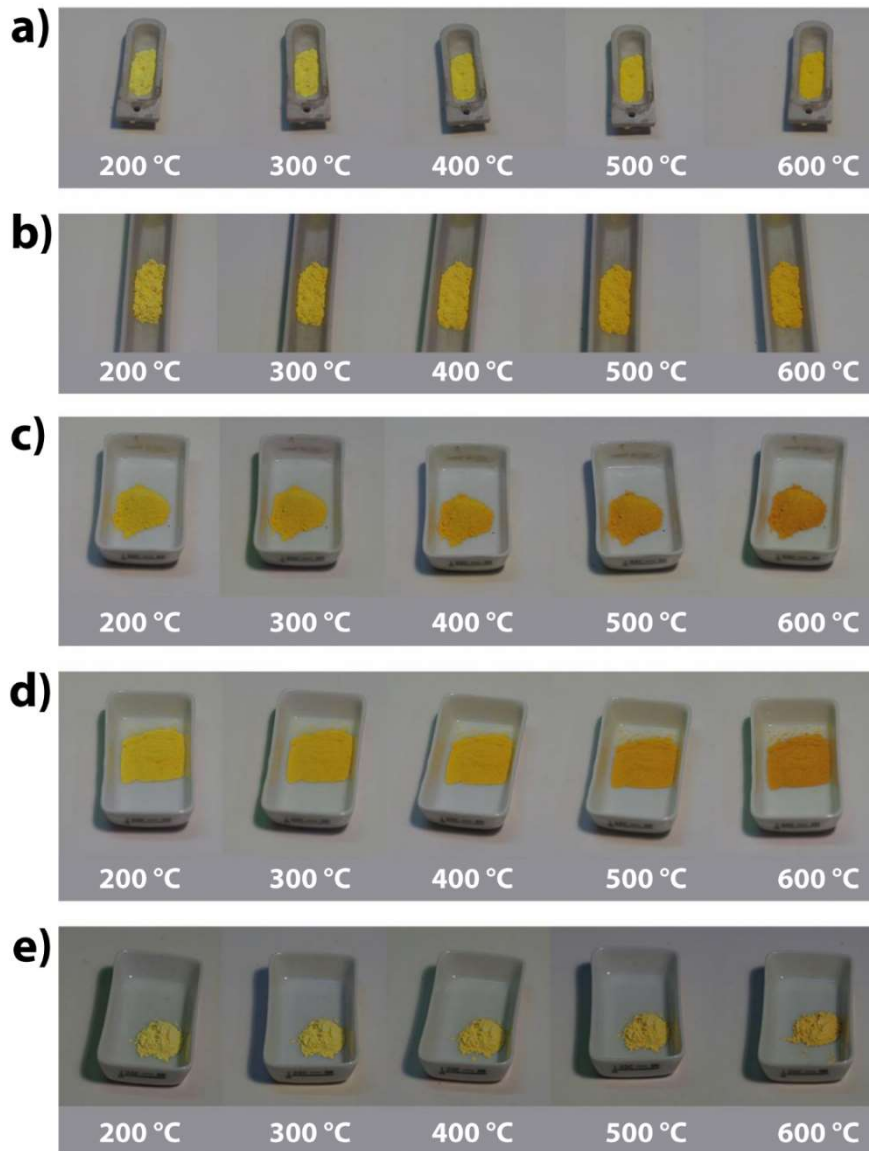


**Abbildung 7.2:** Farbeindruck der CZO bei Raumtemperatur: a)  $\text{CeO}_2$ , b)  $\text{Ce}_{0,99}\text{Zr}_{0,01}\text{O}_2$ , c)  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ , d)  $t^*\text{-Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ , e)  $\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$ , f)  $\text{Ce}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{O}_2$ , g)  $\kappa\text{-Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$ . Abbildung entnommen aus <sup>[145]</sup>.

Die farblichen Veränderungen lassen sich primär durch eine Veränderung der Gitterkonstanten erklären. Die Gitterkonstante ist hier, ebenso wie die Bandlücke und die daraus resultierte reflektierte Farbe der Probe, abhängig vom Ce/Zr-Verhältnis (*Vegard'sche Regel*). Mit der Gitterkonstanten wird auch die Bandlücke des Materials variiert. Eine Vergrößerung der Gitterkonstanten bewirkt eine Verkleinerung der Bandlücke (siehe Kapitel 2.5, Abbildung 2.8). Dies verschiebt das Spektrum des absorbierten Lichtes und verändert damit den Farbeindruck des Materials. Nähere Informationen zu diesem Thema sind in Kapitel 4.3 der Bachelorarbeit von *Paul S. Till* zu finden<sup>[145]</sup>.

## 7.2 Abhängigkeit der Farbe von der Temperatur

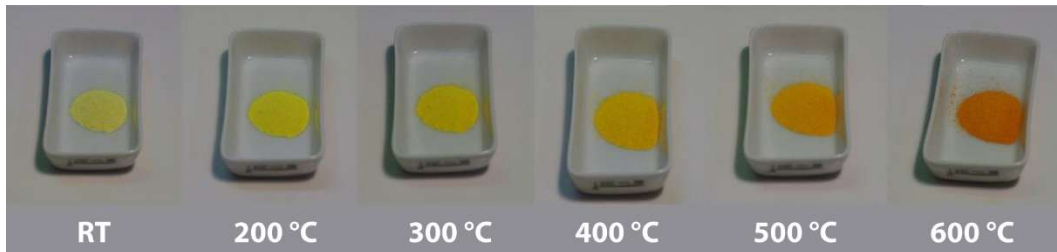
In Abbildung 7.3 sind Reihen von CZO mit unterschiedlichen Ce/Zr-Verhältnissen bei verschiedenen Temperaturen abgebildet. Es ist für alle Zusammensetzungen eine Verfärbung von hellem Gelb hin zu Orange bei höheren Temperaturen zu erkennen, die Intensität variiert allerdings.



**Abbildung 7.3:** Temperaturabhängigkeit der Farbe für unterschiedliche Zusammensetzungen der CZO: a)  $\text{Ce}_{0,99}\text{Zr}_{0,01}\text{O}_2$ , b)  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ , c)  $t\text{-Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ , d)  $\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$ , e)  $\text{Ce}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{O}_2$ . Abbildung entnommen aus <sup>[145]</sup>.

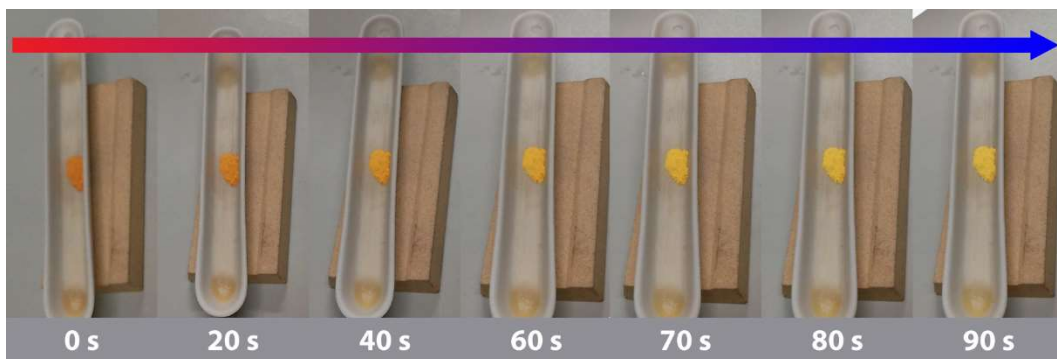
Die Veränderung der Farbe ist für die CZO mit sehr hohem (a) oder sehr niedrigem (e) Ce-Anteil nicht so stark ausgeprägt, wie es bei den Proben mit einem Ce/Zr-Verhältnis nahe eins (b-d) ist.

Deutlich stärker ist dieses Verhalten bei der  $\kappa$ -Phase in Abbildung 7.4 zu beobachten. Das bei Raumtemperatur gelbe Material zeigt schon bei leichter Erhitzung auf 200 °C eine Intensivierung der Farbe hin zu einem Sonnengelb. Wird die Temperatur weiter erhöht, so verfärbt sich das Material stetig über ein Orange bei 500 °C bis hin zu einer intensiven braun-orangen Farbe bei 600 °C.



**Abbildung 7.4:** Temperaturabhängigkeit der Farbe für  $\kappa\text{-Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$ <sup>[145]</sup> während des Hochheizens.

Wird eine erhitzte  $\kappa$ -Phase wieder abgekühlt, so zeigt sich, dass dieses Farbverhalten ein reversibler Prozess ist. In Abbildung 7.5 sind Standbilder aus einem Video des Abkühlungsprozesses zusammengestellt. Der Tiegel mit der Probe wurde auf 600 °C erhitzt, im Anschluss aus dem Ofen genommen und auf einen Labortisch gestellt. Schon innerhalb weniger Sekunden zeigt sich eine Gelbfärbung.



**Abbildung 7.5:** Abkühlen einer auf 600 °C aufgeheizten  $\kappa\text{-Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$  zur Veranschaulichung, dass die Farbänderung ein reversibler Prozess ist.

Die temperaturabhängige Farbveränderung kann durch eine Verkleinerung der Bandlücke erklärt werden. Das Aufheizen der  $\kappa$ -Phase auf 600 °C erzeugt eine Ausdehnung der Einheitszelle durch die erhöhte anharmonische Schwingung der Atome. Die Ausdehnung der Einheitszelle bewirkt eine Verkleinerung der Bandlücke (siehe Kapitel 2.5, Abbildung 2.8). Dies ist in Abbildung 7.6 erkennbar. Die  $\kappa$ -Phase wurde unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre bis auf 600 °C erhitzt, für vier Stunden gehalten und wieder abgekühlt. Hier wurde ein XRD-Ausschnitt um 80° (2 $\theta$ ) gewählt, da bei höhe-

ren Beugungswinkeln die Verschiebung der Reflexe deutlicher erkennbar sind. Die beiden Reflexe zeigen je eine Schulter, verschoben zu höheren Beugungswinkeln. Diese entstehen durch die  $\text{Cu}_{K\alpha 2}$ -Strahlung, welche nicht durch einen Filter im Röntgendiffraktometer entfernt werden kann. Das Aufheizen erzeugt eine lineare Verschiebung der Reflexe zu geringeren Beugungswinkeln. Nach dem Abkühlen kann wieder die originale Position der Reflexe beobachtet werden.

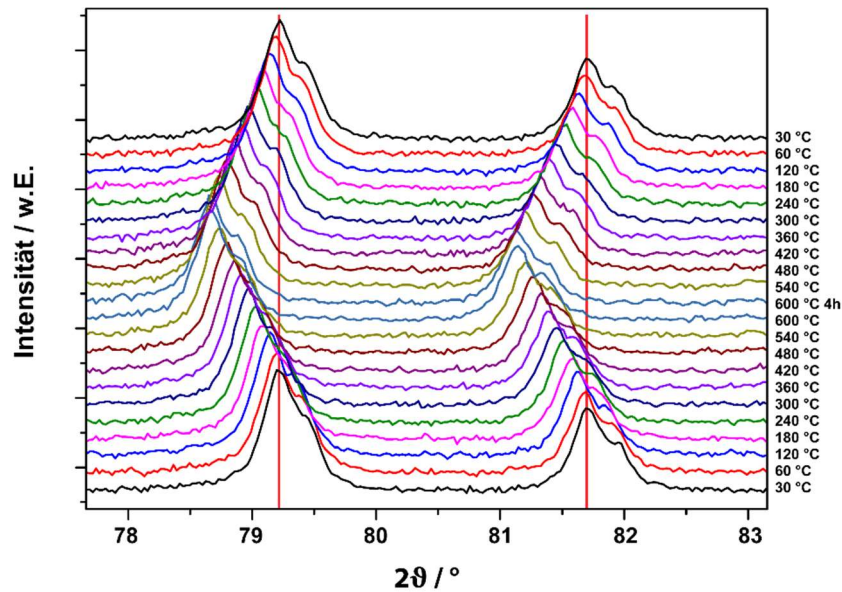


Abbildung 7.6: Ausschnitt der *in-situ*-XRD-Messungen: Heizen der  $\kappa$ -Phase unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre.

Dieses Verhalten kann nicht nur unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre beobachtet werden. Auch in Luft ist ein solches Verhalten zu erkennen (Abbildung 7.7). Damit ist ausgeschlossen, dass die Temperaturabhängigkeit der Farbe durch den Ein- oder Ausbau von Sauerstoff hervorgerufen wird. Experimente mit schneller Abkühlung einer erhitzten  $\kappa$ -Phase zeigten das gleiche Verhalten<sup>[145]</sup>. Der Sauerstoffeinbau müsste innerhalb von Bruchteilen einer Sekunde vonstattengehen. Zudem wurde, zusätzlich zu den *in-situ*-XRD-Daten, auch eine Farbveränderung der  $\kappa$ -Phase in inerter Atmosphäre gezeigt<sup>[145]</sup>.



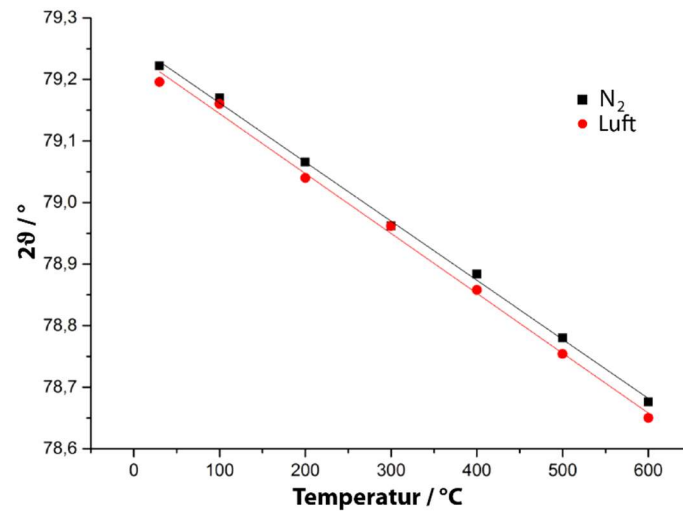


Abbildung 7.7: Temperaturabhängigkeit der Position eines Reflexes aus dem Röntgendiffraktogramm der  $\kappa$ -Phase für verschiedene Atmosphären. In schwarz unter inerter Atmosphäre und in rot unter Luftatmosphäre dargestellt. Entnommen aus <sup>[145]</sup>.



## 8 Katalytische Aktivität, Stabilität und OSC von Cer-basierten Materialien

### 8.1 Stabilitätsuntersuchungen an Cer-basierten Materialien in der *Deacon*-Reaktion

#### 8.1.1 CeO<sub>2</sub> als *Deacon*-Katalysator

Dieser Abschnitt beschreibt die Bedingungen, unter welchen CeO<sub>2</sub> ein instabiles Verhalten in der *Deacon*-Reaktion aufweist. Aus den Arbeiten von *Amrute et al.*<sup>[7,41]</sup> ist bekannt, dass sich CeO<sub>2</sub> als Katalysator für die *Deacon*-Reaktion eignet, jedoch unter korrosiven, also HCl-reichen Bedingungen, dramatisch an Aktivität verliert. Ein stark unterstöchiometrisches Verhältnis von O<sub>2</sub>/HCl < 0,75 bewirkt eine Chlorierung bis tief ins Material (engl.: *bulk chlorination*). Jedoch zeigt das dadurch gebildete CeCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O keine Aktivität in der *Deacon*-Reaktion. Daher ist zur Erhaltung der Aktivität eine weitreichende Chlorierung des Katalysators zu vermeiden. Amrute (tätig in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Pérez Ramírez, ETH Zürich) testete seine Katalysatoren in Pulverform. Diese wurden vor der Nutzung kalziniert, um die thermische Stabilität zu erhöhen. Die Pulver wurden mittels XRD, Transmissionsmikroskopie (TEM), N<sub>2</sub>-Physisorption und H<sub>2</sub>-TPR (engl.: *temperature-programmed reduction*) charakterisiert und die Ergebnisse nach der *Deacon*-Reaktion mit den Messungen der frischen Proben verglichen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden der Katalysator mittels Elektrosponnen (siehe Kapitel 4.3) hergestellt<sup>[37,42]</sup>. Die Proben sind in ihrer Oberflächenbeschaffenheit deutlich homogener, wodurch auch feinste Unterschiede nach der *Deacon*-Reaktion erkennbar sind. Untersucht wurden die Proben mittels XRD, Rasterelektronenmikroskop (REM), N<sub>2</sub>-Physisorption und OSC-Messungen. Die HCl-Oxidation wurde im eigenen Reaktor mit zwei verschiedenen Gaskonzentrationen, beide verdünnt durch einen Ar-Strom, durchgeführt. Unter „milden“ Bedingungen ist ein Verhältnis von O<sub>2</sub>/HCl = 2 und unter „korrosiven“ Bedingungen von O<sub>2</sub>/HCl = 1 zu verstehen. Der gesamte Volumenstrom durch den Reaktor betrug stets 15 sccm (Standardkubikzentimeter pro Minute, ein Kubikzentimeter bei Normbedingungen). Das jeweilige Gasgemisch wurde durch den Reaktor geleitet und dieser dann mit 10 °/min auf die Reaktionstemperatur von 430 °C erhitzt. Dieser Vorgang wird als „reaktives Heizen und Abkühlen“ bezeichnet. Da in diesen Experimenten die Stabilität des Katalysators im Fokus stand, wurden Langzeitmessungen von 60 Stunden durchgeführt. Es wurden je eine Messung unter milden und eine unter korrosiven Bedingungen durchgeführt. Diese Messungen sind in Abbildung 8.1 zusammengestellt. Die Reaktionstemperatur ist in rot und die Aktivität in der

Form von STY (engl.: *space time yield*) in blau aufgetragen. Unter milden Bedingungen ist ein starker Abfall von 10% der Aktivität innerhalb der ersten 10 h zu erkennen. Im Anschluss flacht die Kurve ab, sinkt jedoch in den folgenden 50 h um 4,1%. Dieser stetige Abfall scheint auch nach 60 h weiterhin zu bestehen. Ein stärkerer Verlust der Aktivität ist unter korrosiven Bedingungen zu beobachten. Nach 10 h beträgt der Verlust 14,5% der anfänglichen STY von  $10,1 \text{ mol} \cdot \text{kg}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ . Die Aktivität fällt auch in den folgenden 50 h ebenfalls stetig ab. Der Verlust ist jedoch mit 8% bis 60 h Reaktionszeit fast doppelt so groß als unter milden Bedingungen. Wie schon in Kapitel 2.3, Abbildung 2.4 dargestellt, wird durch korrosive Bedingungen die Oberfläche des Katalysators deutlich verändert. Die Oberfläche des frischen Katalysators ist glatt und die Fasern besitzen einen Durchmesser von ca. 100 nm, homogen über die gesamte Probe verteilt. Nach der Reaktion wird ein Durchmesser von über 200 nm, zusammen mit einer äußerst rauen Oberfläche, beobachtet. Bei höherer Vergrößerung ist zu erkennen, dass die Rauigkeit durch die Anwesenheit vieler kleiner Kristallite auf der Oberfläche zu erklären ist.

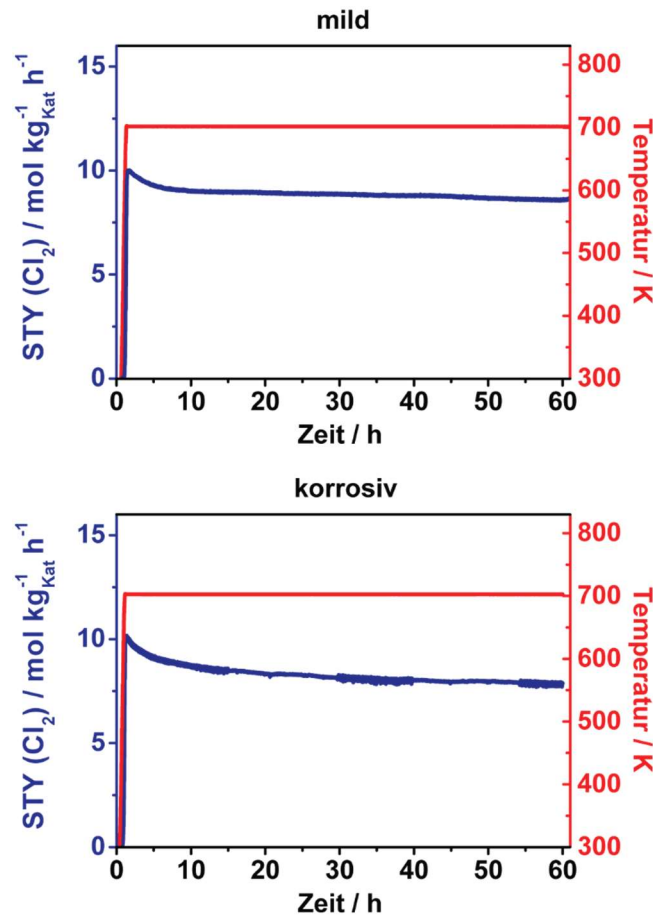
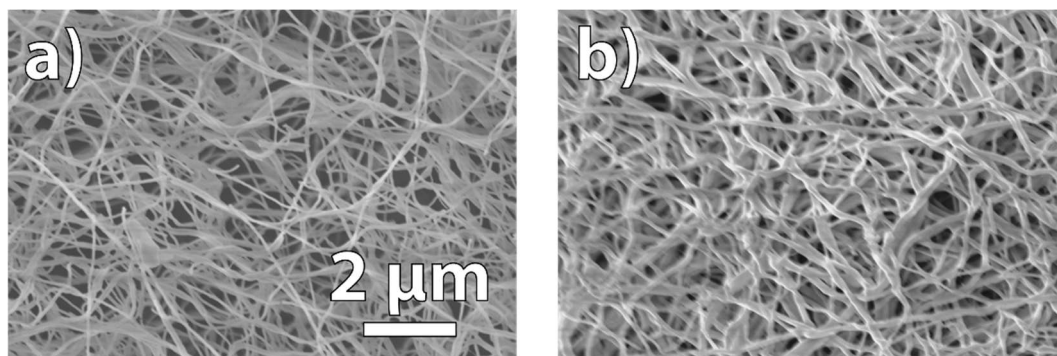


Abbildung 8.1: CeO<sub>2</sub>-Langzeitmessungen der *Deacon*-Reaktion unter milden (oben) und korrosiven (unten) Bedingungen. In Rot ist die Temperatur, in Blau die STY angegeben. Daten entnommen aus <sup>[42,43]</sup>.

Nicht aber nur nach korrosiven Bedingungen sind Veränderungen erkennbar. Die sinkende Aktivität auch unter milden Bedingungen indiziert eine Degradation des Katalysators. Diese ist in den REM-Aufnahmen der Abbildung 8.2b im Vergleich zu den Fasern vor der Reaktion (Abbildung 8.2a) zu erkennen.



**Abbildung 8.2:** REM-Aufnahmen der CeO<sub>2</sub>-Fasern vor (a) und nach der *Deacon*-Reaktion unter milden Bedingungen (b).

Dies ist besonders erwähnenswert, da unter diesen Bedingungen im XRD (Abbildung 8.3) keine zusätzlichen Phasen erkennbar sind. Nach korrosiven Bedingungen sind zusätzliche Reflexe erkennbar, die zu CeCl<sub>3</sub> und CeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O zugeordnet werden können. Solche zusätzlichen Reflexe sind ein Zeichen für eine starke Chlorierung des Katalysators. Das Detektionslimit von quantifizierbaren Phasen liegt bei einem Gew.-% der Probe<sup>[146]</sup>. Die sehr frühe Erkennung von Veränderungen am Katalysator macht diese Methode zu einem einzigartigen und einfachen Werkzeug zur Stabilitätsuntersuchung an Katalysatoren für korrosive Reaktionen. Die Anwendung eines REM im Routinebetrieb ist einfacher als die Nutzung eines TEM, wie es *Amrute et al.* genutzt haben.

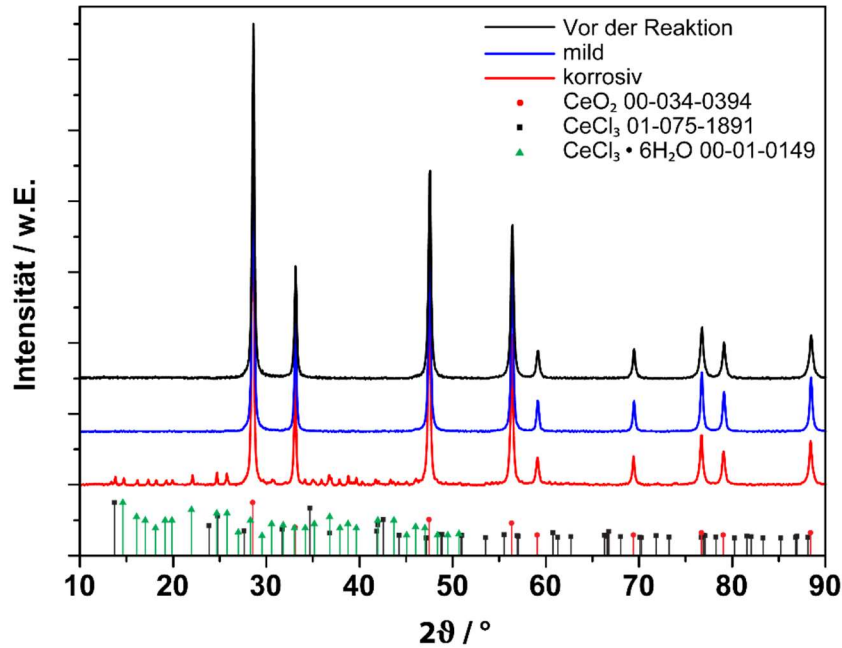


Abbildung 8.3: XRD-Vergleich der  $\text{CeO}_2$ -Fasern vor der Reaktion (schwarz), nach milden (blau) und korrosiven (rot) Bedingungen. Die Referenzkarten nach JCPDS (Nummern hinter der jeweiligen Spezies) von  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CeCl}_3$  und  $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sind zur Identifikation der Reflexe eingefügt. Messungen sind normiert. Geändert nach <sup>[42]</sup>.

Mit dieser Methode wurde zusätzlich der Einfluss des Reaktionsgemisches auf den Katalysator bei niedrigeren Temperaturen untersucht. Zu diesem Zweck wurde die *Deacon*-Reaktion mit frischen  $\text{CeO}_2$ -Fasern wiederholt. Jedoch wurde in diesem Fall der Katalysator in dem Reaktor zunächst in inerter Ar-Atmosphäre erhitzt. Erst nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde das Reaktionsgemisch in den Reaktor geleitet und die Messung gestartet. Nach den 60 h Reaktion wurde erneut auf Argon gewechselt, der Reaktor gespült und wieder abgekühlt. Dieser Vorgang wird als „inertes Heizen und Abkühlen“ bezeichnet.

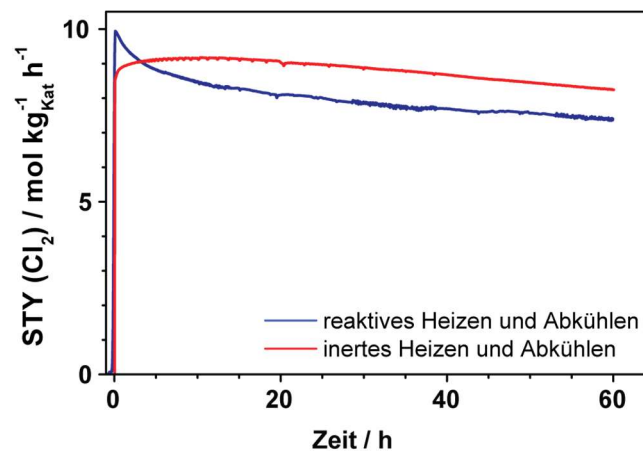


Abbildung 8.4: Vergleich der *Deacon*-Messungen in reaktivem und inertem Heizen und Abkühlen. Daten entnommen aus <sup>[42]</sup>.

Zunächst fällt bei Betrachtung der Messungen in Abbildung 8.4 auf, dass der Verlauf der STY durch die inerte Variante des Heizens und Abkühlens verändert. Innerhalb der ersten 10 h steigt die STY sogar noch leicht an. Gleichzeitig erreicht die maximale STY nur ca. 90% des Wertes unter reaktivem Heizen und Abkühlen. Nach 10 h verlaufen bei beiden Varianten die STY parallel zueinander, jedoch verläuft die STY nach inertem Heizen auf einem ca. 10% höherem Niveau im Vergleich zur reaktiven Variante. Das Verhalten nach reaktivem Aufheizen lässt sich durch eine Chlorierung des Katalysators bei niedrigeren Temperaturen erklären. Deutlich unter der Reaktionstemperatur von 430 °C wird der Katalysator stark chloriert<sup>[42]</sup>. Wird also schon bei geringen Temperaturen HCl über den Katalysator geleitet, so wird dieser chloriert. Dies hat zum einen zur Folge, dass bei 430 °C im vorher gebildeten  $\text{CeCl}_3$  und  $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  das Chlor durch Sauerstoff ersetzt wird und  $\text{Cl}_2$  freigesetzt wird. Dies erklärt die scheinbar höhere Ausbeute innerhalb der ersten 5 h nach reaktivem Heizprozess. Die STY sinkt aber noch unterhalb der Referenz mit inerte Heizphase. Da  $\text{CeCl}_3$  und  $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  die *Deacon*-Reaktion nicht aktivieren kann, kann aus diesem Verhalten geschlossen werden, dass unter diesen Bedingungen nicht das gesamte Cer(III)-chlorid in  $\text{CeO}_2$  umgewandelt wird<sup>[42]</sup>. Da die STY auf die jeweilige Einwaage der  $\text{CeO}_2$ -Fasern normiert wird, sinkt diese. Die XRD-Messung dieser Probe wird in Abbildung 8.5 mit der Messung vor der Reaktion verglichen. Trotz der korrosiven Bedingungen sind keine weiteren Phasen erkennbar. Aufgrund der geringen Probenmenge dieses Experimentes ist jedoch das Rauschen des Untergrundes leicht erhöht.

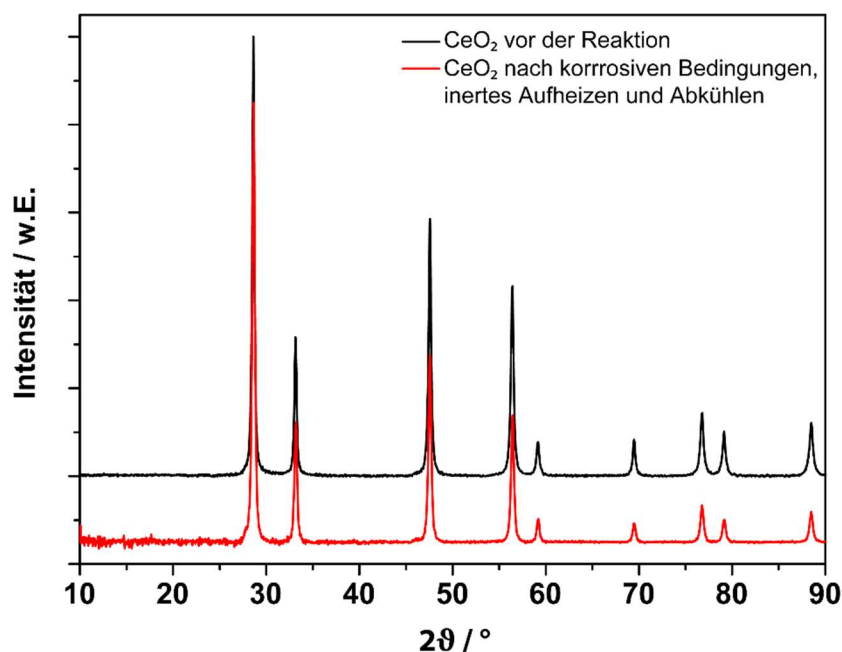
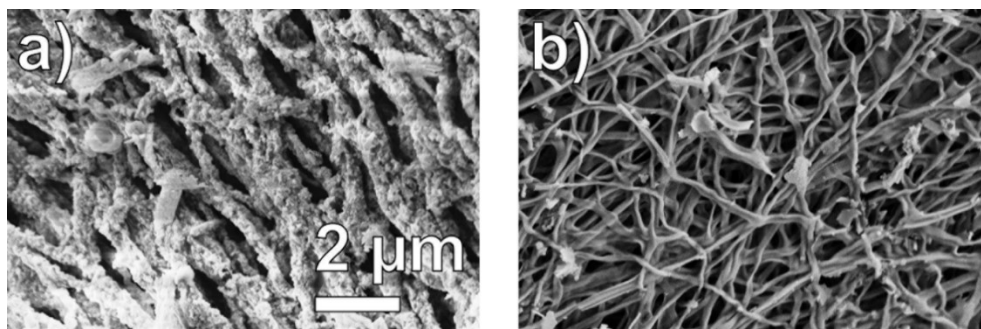


Abbildung 8.5: XRD-Vergleich der  $\text{CeO}_2$ -Fasern vor (schwarz) und nach korrosiven (rot) Bedingungen mit inertem Aufheiz- und Abkühlvorgang. Das hohe Rauschen der roten Kurve ist durch eine geringe Probenmenge zu erklären. Messungen sind normiert.

Abbildung 8.6 vergleicht die REM-Aufnahmen der Fasern. Es ist ein klarer Unterschied zwischen den beiden Heizvarianten zu erkennen. Die stärkste Chlorierung der Fasern passiert deutlich unterhalb der Reaktionstemperatur von 430 °C. Eine solche Chlorierung ist im REM sehr gut in Form eines Durchmesserzuwachses durch das Aufwachsen vieler kleiner Kristallite auf der Oberfläche der Fasern zu erkennen. Wird bei diesen niedrigeren Temperaturen jedoch kein HCl angeboten, so kann mittels XRD keine Chlorierung festgestellt werden. Durch die Nutzung der Nanofasern kann jedoch gezeigt werden, dass die Fasern leicht miteinander verschmelzen (Abbildung 8.6b). Die Fasern werden durch die Nutzung als Katalysator also verändert. Eine Veränderung war zu erwarten, da auch nach inertem Heizen der Fasern die STY stetig mit der Zeit abnimmt.

Die Möglichkeit, diese Veränderungen so früh am Katalysator sichtbar zu machen, zeigt die einzigartigen Möglichkeiten der Methode zur Stabilitätsuntersuchung.



**Abbildung 8.6: CeO<sub>2</sub>-Fasern nach der *Deacon*-Reaktion unter korrosiven Bedingungen. Die Reaktion wurde nach korrosivem Heizen und Abkühlen (a) und in inerter Atmosphäre (b) durchgeführt. Entnommen aus <sup>[42]</sup>.**



### 8.1.2 CZO als *Deacon*-Katalysator

Die katalytische Aktivität von CZO-Mischoxiden wurde ebenfalls mit dem Verfahren des nanostrukturierten Katalysators getestet. Zu diesem Zweck wurde zusätzlich zum Ce-Salz im Herstellungsprozess (Kapitel 4.3) eine Zr-Vorläuferverbindung hinzugefügt. Da jede beliebige Menge Zr im  $\text{CeO}_2$  metastabil mischbar ist<sup>[147]</sup>, konnten so verschiedene Fasern der generellen Formel  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  mit variablem  $x$  hergestellt werden. Mit diesen CZO-Fasern wurden ebenfalls die Aktivität und auch die Stabilität der Materialien in der *Deacon*-Reaktion getestet. Die Stabilität der Mischoxide ist deutlich höher als die der reinen  $\text{CeO}_2$ -Fasern. Bis zu einem  $\text{CeO}_2$ -Gehalt  $x$  von 0,8 sind die Fasern auch unter korrosiven Bedingungen stabil gegen die Chlorierung des Materials (Abbildung 8.9). Wird dem Material maximal 10% Zr hinzugefügt, so sind unter korrosiven Bedingungen Veränderungen durch Chlorierung der Fasern im REM erkennbar<sup>[37]</sup>. Exemplarisch für die hohe Stabilität sollen hier die Daten von  $\text{Ce}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{O}_2$  gezeigt werden.

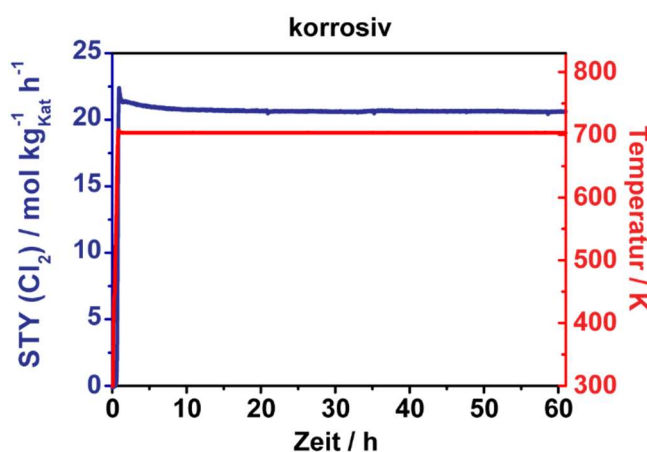


Abbildung 8.7:  $\text{Ce}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{O}_2$ -Langzeitmessungen der *Deacon*-Reaktion unter korrosiven Bedingungen. In Rot ist die Temperatur, in Blau die STY angegeben. Daten entnommen aus <sup>[37]</sup>.

Die Messungen wurden mittels reaktivem Heizen und Abkühlen durchgeführt, um die Materialien unter möglichst korrosiven Bedingungen testen zu können. Die STY weist einen Verlauf auf, welcher sich vom reinen  $\text{CeO}_2$  unterscheidet. So geschieht die starke Abnahme der STY schon innerhalb der ersten zwei Stunden. Das Material setzt also in deutlich kürzerer Zeit das akkumulierte Chlor wieder frei und wird damit auch schneller wieder oxidiert. Dieser Verlust der STY ist im Vergleich zum  $\text{CeO}_2$  mit nur 8% unter korrosiven Bedingungen auch deutlich kleiner. Dies wird besonders deutlich, wenn die Verluste nach 60 h betrachtet werden. Unter korrosiven Bedingungen sinkt die STY von  $\text{CeO}_2$  um 22,5%, die STY von  $\text{Ce}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{O}_2$  jedoch nur um 8%. Zudem kann dieser Verlust nur innerhalb der ersten Stunden verzeichnet werden. Sind die ersten

zehn Stunden der Reaktion vorüber, verändert sich die Ausbeute unter korrosiven Bedingungen nicht mehr. Der Katalysator akkumuliert beim Aufheizen also ebenfalls Chlor und gibt  $\text{Cl}_2$  nach Erreichen der Reaktionstemperatur ab. Nach diesem Prozess ist der Katalysator allerdings stabil. Nicht aber nur die prozentualen Werte von CZO unterscheiden sich deutlich von reinem  $\text{CeO}_2$ . Werden die absoluten Werte verglichen, so fällt zum einen auf, dass die Mischoxide deutlich aktiver sind. Die  $\text{Ce}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{O}_2$ -Fasern sind um 50% unter milden bis zu 100% unter korrosiven Bedingungen aktiver, als die anderen  $\text{CeO}_2$ -Derivate. Zum anderen ist bemerkenswert, dass die  $\text{Cl}_2$ -Ausbeute unter korrosiven Bedingungen mit  $20 \text{ mol} \cdot \text{kg}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  um ein Drittel höher ist als unter milden Bedingungen mit  $15 \text{ mol} \cdot \text{kg}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ . Das Material kann also nicht nur die geringere Sauerstoffmenge kompensieren, sondern gleichzeitig auch eine größere Menge  $\text{HCl}$  oxidieren. Die konstante  $\text{Cl}_2$ -Ausbeute lässt auf eine hohe Stabilität des Katalysators schließen. Bestätigt wird dies durch die XRD-Messungen in Abbildung 8.8 und die REM-Aufnahmen in Abbildung 8.9. Es sind keine Veränderungen an den Fasern zu erkennen. Die Oberfläche ist weiterhin glatt, die Fasern besitzen auch nach korrosiven Bedingungen den gleichen Durchmesser, wie die frischen Fasern. In den XRD-Messungen ist kein Unterschied zwischen den verschiedenen Proben festzustellen.

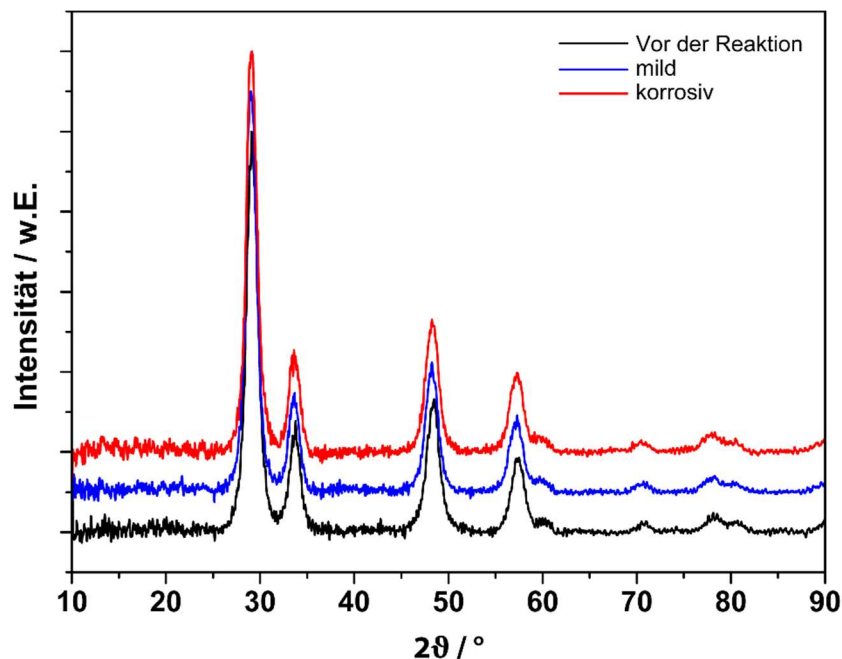
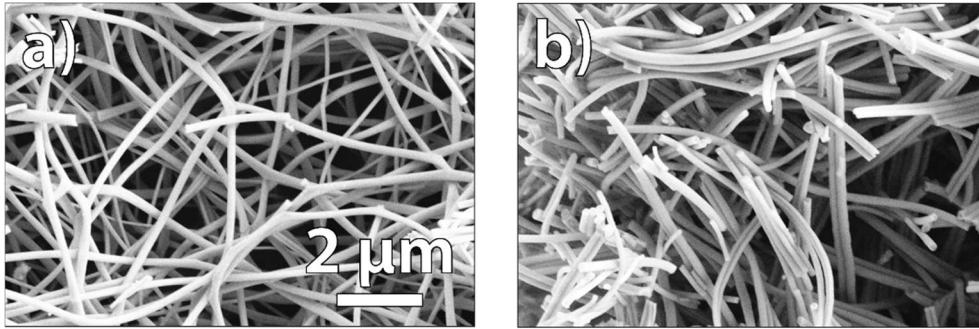


Abbildung 8.8: XRD-Messungen der  $\text{Ce}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{O}_2$ -Fasern vor (schwarz) nach milden (blau) und korrosiven Bedingungen (rot). Der hohe Untergrund ist durch die geringen Probenmengen zu erklären. Daten aus [37].



**Abbildung 8.9:** REM-Aufnahmen der  $\text{Ce}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{O}_2$ -Fasern vor der Reaktion (a), nach dem *Deacon*-Reaktion unter korrosiven Bedingungen (b). Entnommen aus <sup>[37]</sup>.

Diese Art Messungen wurden für alle synthetisierten Katalysatoren durchgeführt. Wie eingangs dieses Kapitels schon erwähnt, verfügt der Großteil der Mischungsverhältnisse über eine hohe Stabilität. Abbildung 8.10 vergleicht die XRD-Messungen sämtlicher Zusammensetzungen vor und nach der Reaktion unter korrosiven Bedingungen. Lediglich die Probe aus reinem  $\text{CeO}_2$  weist eine Chlorierung auf. In Abhängigkeit von dem Ce-Gehalt lassen sich noch weitere Rückschlüsse auf das Material ziehen.

Im Bereich von  $x = 1$  bis  $x = 0,1$  ähneln sich die Diffraktogramme. Die Anzahl der Reflexe ist identisch, die Intensitätsverhältnisse sind unabhängig von der Zusammensetzung. Die Reflexe des reinen  $\text{CeO}_2$  zeichnen sich durch eine sehr geringe Halbwertsbreite und eine hohe Intensität im Vergleich zum Untergrund aus. Begründet werden kann dies durch ein hochkristallines Material mit großen Kristalliten. Reines  $\text{CeO}_2$  liegt in einer kubischen Kristallstruktur vor. In den Messungen der Mischoxiden kann ein stärkeres Rauschen und auch eine größere Halbwertsbreite beobachtet werden. Dies lässt darauf schließen, dass die Materialien aus deutlich kleineren Kristalliten bestehen. Trotz der großen Ähnlichkeit der Messungen besitzen die CZO-Fasern kein kubisches Kristallsystem, sondern kristallisieren in einer tetragonalen Struktur. In Bereichen eines hohen Ce-Gehaltes liegt die  $t'$ -Phase (Verhältnis  $c/a = 1$ ) und bei mittlerem Ce-Gehalt die  $t''$ -Phase (Verhältnis  $c/a > 1$ ) vor<sup>[37]</sup>. Das auffälligste Merkmal ist jedoch die Verschiebung der Reflexe zu höheren Beugungswinkeln bei sinkendem Ce-Gehalt. Dieses Verhalten ist auf die sinkende Gitterkonstante mit steigendem Zr-Gehalt zurückzuführen und folgt der *Vegard*'schen Regel<sup>[148]</sup>. Der Einbau des deutlich kleineren Zr-Atoms (siehe Kapitel 5.3) in das  $\text{CeO}_2$ -Gitter bewirkt diese Kontraktion. Deutlich mehr Reflexe sind in der XRD-Messung der reinen  $\text{ZrO}_2$ -Fasern zu erkennen. Bei Raumtemperatur kristallisiert  $\text{ZrO}_2$  in einer monoklinen Kristallstruktur. Diese Struktur kann auch für die Fasern bestätigt werden.

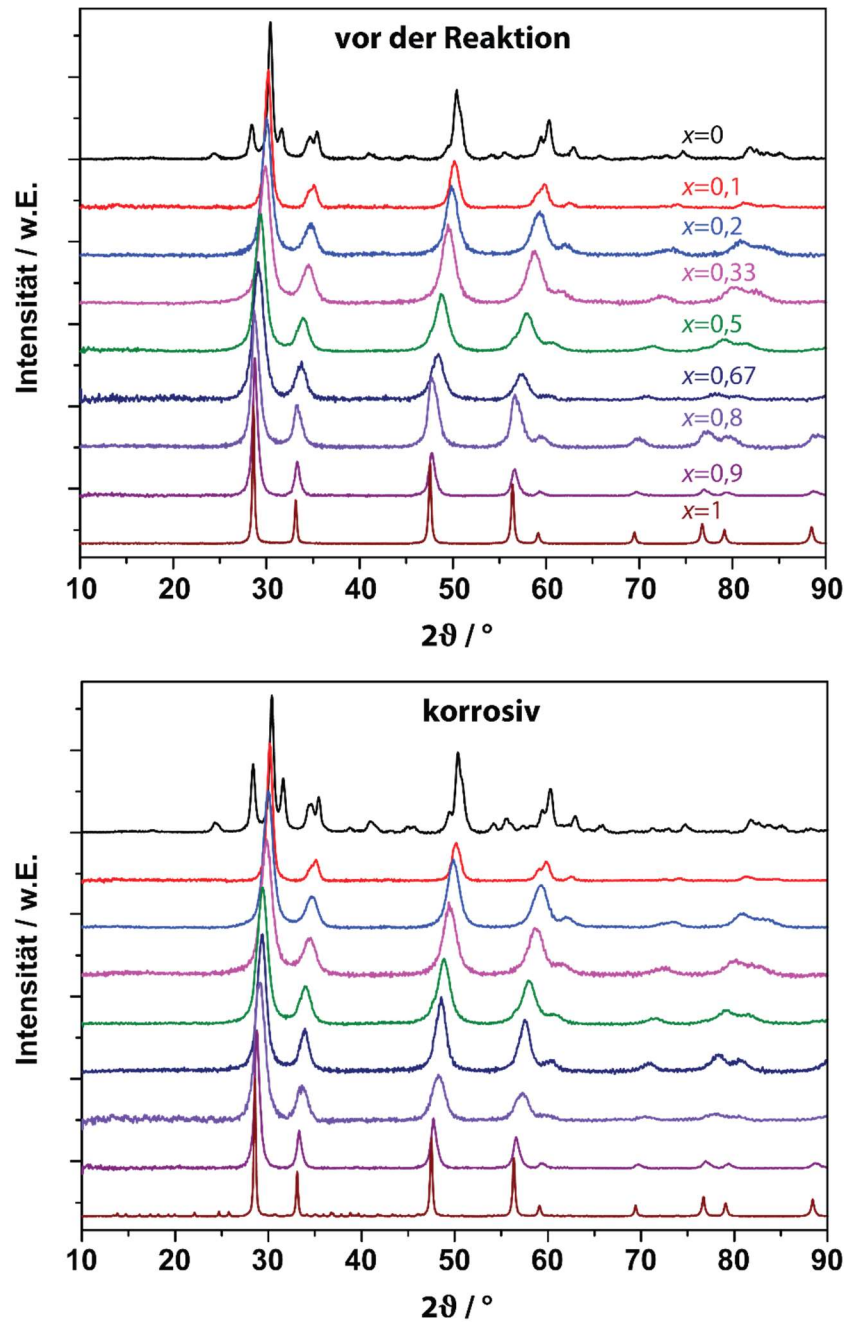


Abbildung 8.10: XRD-Messungen der CZO mit unterschiedlichen Zusammensetzungen. Oben die Messungen der frischen Proben und unten nach korrosiven Bedingungen. Messungen normiert und gestapelt. Daten entnommen aus <sup>[37]</sup>.

Zusammenfassend lässt sich über die CZO-Mischoxide als *Deacon*-Katalysator sagen, dass der Zusatz von Zr das  $\text{CeO}_2$  deutlich stabilisiert. Der Katalysator erleidet durch den Zusatz eine erheblich geringere Chlorierung und zeichnet sich damit durch eine hervorragende Langzeitstabilität aus. Zudem kann das Material auch über längere Reaktionszeiten hinweg sehr korrosive Reaktionsgemische katalysieren. Noch nicht behandelt wurde in diesem Kapitel die Abhängigkeit der Aktivität der CZO von der Zusammensetzung. Dies soll im folgenden Kapitel geschehen.

## 8.2 Aktivität und OSC

### 8.2.1 CZO-Nanofasern

Nachdem im vorherigen Kapitel die Stabilität des *Deacon*-Katalysators im Fokus stand, werden in diesem Kapitel die katalytische Aktivität, die spezifische Oberfläche und die OSCc von CZO-Fasern in Abhängigkeit von der Zusammensetzung beschrieben. Es wird auf die Fragen eingegangen, ob die OSCc einen Einfluss auf die Aktivität besitzt und wie sich dieser auswirkt. Zunächst wird auf die Abhängigkeit der STY von der Zusammensetzung eingegangen. Die STY-Werte sind durch blaue Quadrate in Abbildung 8.11 dargestellt. Reines  $\text{ZrO}_2$  zeigt nahezu keine Aktivität bei der *Deacon*-Reaktion. Schon bei 10% Ce-Gehalt kann eine deutliche Steigerung der Aktivität beobachtet werden. Ab 20% wird das gleiche Aktivitätsniveau, wie auch bei reinem  $\text{CeO}_2$  erreicht. Zwischen 50 und 90% Ce-Gehalt zeigt das Material, wie schon in Kapitel 8.1.2 beschrieben, eine deutlich größere Aktivität. Der Hochpunkt in dieser Aktivitätskurve ist bei einem Ce-Gehalt von 80% zu beobachten.

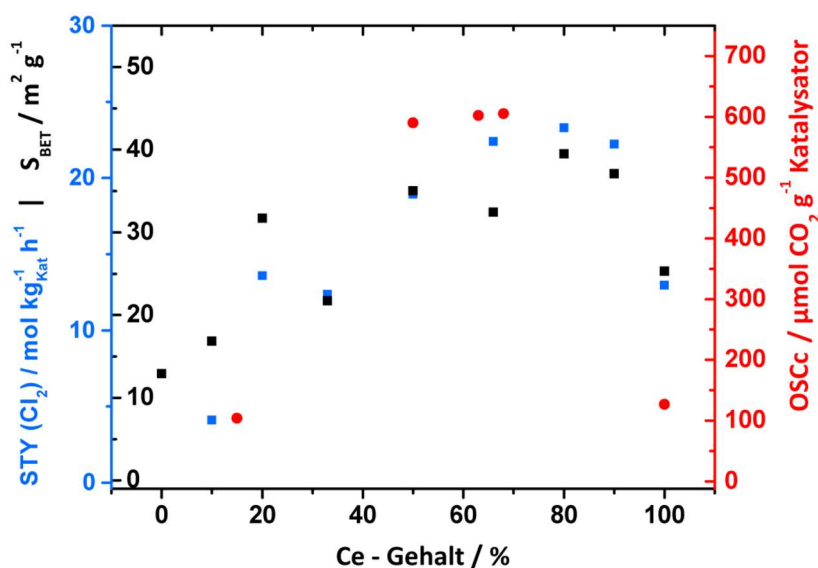


Abbildung 8.11: Zusammenstellung der STY (blau), spezifischen Oberfläche der Fasern ( $S_{\text{BET}}$ , schwarz) und der OSCc (rot) als Funktion des Ce-Gehaltes. Entnommen aus <sup>[37]</sup>.

Die Einheit STY ist eine in der chemischen Industrie gerne genutzte Größe, da die zu erwartende Ausbeute sehr einfach über die eingesetzte Katalysatormasse berechnet werden kann. Nicht in Betracht gezogen werden mit dieser Einheit jedoch Eigenschaften des Materials, die auf die Zu-

sammensetzung und Herstellung der Fasern zurückzuführen sind. Wird die spezifische Oberfläche der Fasern ( $S_{\text{BET}}$ ) ebenfalls in Abbildung 8.11 eingesetzt (schwarze Quadrate), so fällt auf, dass diese Größe ebenfalls bei 80% Ce ihr Maximum erreicht. Die aktiven Plätze auf einem Katalysator können nur auf der Oberfläche in Kontakt mit den Edukten gelangen. Aus diesem Grund ist die Oberfläche und deren genaue Quantifizierung von immenser Bedeutung. Geht man davon aus, dass die Anzahl der aktiven Plätze eines Katalysators linear von der Größe der Oberfläche abhängig ist, muss die Oberfläche zusätzlich zur Normierung genutzt werden, um die intrinsische Aktivität des Materials zu bestimmen. Auf diese Weise normierte Werte werden als STYa in Abbildung 8.12 dargestellt. Nicht für alle Proben wurde die  $S_{\text{BET}}$  bestimmt. Aus diesem Grund fehlen die Messungen mit 0, 10 und 90% Ce-Gehalt. Auch ohne diese Daten ist sehr gut erkennbar, dass sich die intrinsische Aktivität aller Mischungen, mit Ausnahme der Probe mit 20% Ce, auf einem ähnlichen Niveau liegen. Bei einem Ce-Gehalt von mindestens 33% wirkt sich die spezifische Oberfläche der Fasern stärker auf die tatsächliche Ausbeute der Reaktion aus als die Zusammensetzung. Die höchste Aktivität besitzen die Faserproben mit 33 und 50% Ce im CZO.

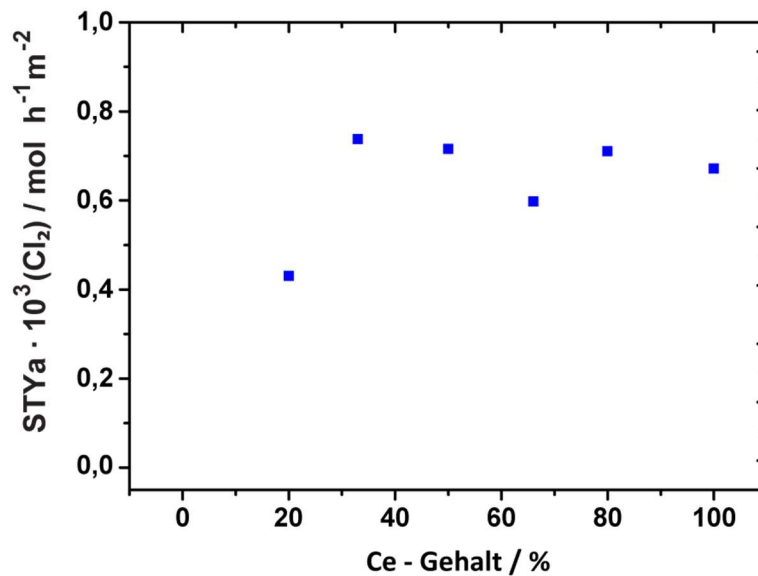


Abbildung 8.12: STYa der Faserproben in Abhängigkeit des Ce-Gehalts.

Eine weitere wichtige Kenngröße von CZOs ist ihre hohe Sauerstoffspeicherkapazität. Die OSCc wurde in dem speziell hierfür konzipierten OSC-Reaktor bestimmt<sup>[42]</sup>. Diese Werte sind ebenfalls in Abbildung 8.11 eingefügt. Die OSCc-Werte für äußerst niedrige und hohe Ce-Gehalte sind deutlich geringer, als die Werte mit mittlerer Zusammensetzung. Die Verläufe von STY und OSCc ähneln sich derart, dass die Vermutung naheliegt, dass eine höhere OSCc auch eine höhere Aktivität der Fasern ermöglicht. Um dies zu verifizieren, wurden zusätzlich die Werte von milden

Reaktionsbedingungen in Abhängigkeit der OSCc aufgetragen (Abbildung 8.13). Aus dieser Graphik kann keine Abhängigkeit der STY von der OSC erkannt werden. Daraus kann die Hypothese aufgestellt werden, dass für CZO-Materialien keine generelle Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der OSC vorliegt. Die STY und die OSCc sind zwar abhängig von der Zusammensetzung eines CZO, die katalytische Aktivität wird jedoch nicht bei jeder Reaktion durch eine höhere OSCc verbessert<sup>[42,149,150]</sup>.

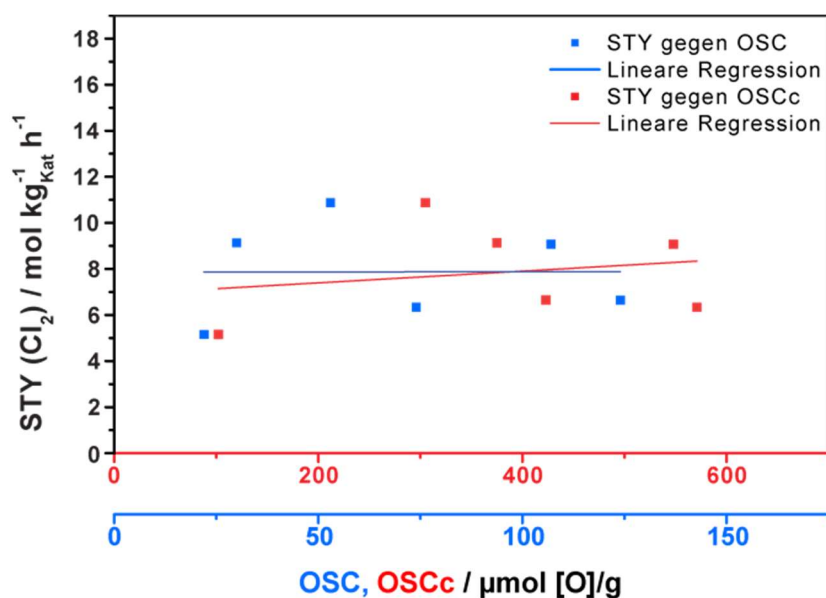


Abbildung 8.13: Auftragung der STY gegen die OSC (blau) und OSCc (rot). STY-Werte der *Deacon*-Reaktion unter milden Bedingungen. Trendlinien zur Verdeutlichung eingefügt. Entnommen aus <sup>[42]</sup>.

### 8.2.2 $\kappa$ -Phase als Katalysator in der *Deacon*-Reaktion und der CO-Oxidation

In diesem Kapitel soll die Hypothese untersucht werden, dass für CZO keine generell gültige Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der OSC(c) bestätigt werden kann. Überprüft werden soll sie durch weitere Experimente mit CZO als Katalysator. Gewählt wurden hierfür die  $t'$ -Phase und die  $\kappa$ -Phase. Die beiden Proben bestehen aus dem gleichen Material mit identischer Zusammensetzung, unterscheiden sich jedoch in ihrer Kristallstruktur. Wie bereits beschrieben (Kapitel 2.6), besitzt die  $\kappa$ -Phase eine deutlich höhere OSC als die  $t'$ -Phase. Die beiden Phasen sind also ideal für die Überprüfung der Hypothese. Es soll der Einfluss der gesamten OSC, der OSCc auf die *Deacon*-Reaktion und die CO-Oxidation beurteilt werden. Beide Proben wurden



im TGA unter  $H_2$ -Atmosphäre komplett reduziert und der Masseverlust quantifiziert. Unter diesen Bedingungen kann der Masseverlust ausschließlich durch Sauerstoffausbau aus der Probe begründet werden. Dadurch kann die OSCc bestimmt werden. Aus Abbildung 8.14 ist erkenntlich, dass die  $\kappa$ -Phase eine höhere OSCc als die  $t'$ -Phase besitzt. Der Masseverlust ist bei der  $\kappa$ -Phase größer als bei der  $t'$ -Phase und er setzt bei deutlich niedrigeren Temperaturen ein. Während für die  $t'$ -Phase ab ca. 330 °C die Masse abnimmt, wird die  $\kappa$ -Phase schon bei 200 °C deutlich reduziert.

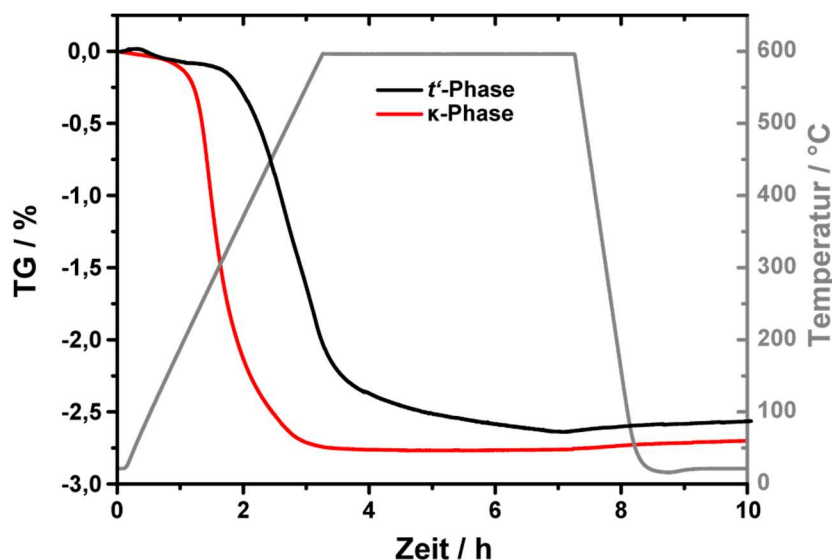


Abbildung 8.14: TGA-Messungen der  $t'$ -Phase (schwarz) und  $\kappa$ -Phase (rot) unter  $H_2$ -Atmosphäre. Temperatur ist in Grau eingefügt.

Mit der Bestätigung der höheren OSCc für die  $\kappa$ -Phase wurden im Anschluss die katalytischen Experimente mit diesen Proben durchgeführt. Für die *Deacon*-Reaktion wurden je 100 mg einer Probe im *Deacon*-Reaktor platziert. Eine erhöhte Katalysatormenge im Vergleich zu den Faserproben war nötig, da die Pulverproben nach der Hochtemperatursynthese eine sehr geringe Oberfläche besitzen. Es wurden eine Reaktionstemperatur von 430 °C, ein Volumenstrom von 15 sccm und korrosive Reaktionsbedingungen ( $O_2/HCl = 1$ ) gewählt. Die resultierenden Messungen werden in Abbildung 8.15 dargestellt. Die Messwerte sind in STYa, der Ausbeute pro Stunde und Quadratmeter angegeben. Es fällt zunächst auf, dass die  $\kappa$ -Phase ihre maximale Aktivität deutlich später als die  $t'$ -Phase erreicht. Nach einem steilen Anstieg flacht der Verlauf der STYa früher ab und übertrifft zwei Stunden nach Beginn der Reaktion leicht die STYa der  $t'$ -Phase ( $0,66 \cdot 10^{-3} \text{ molh}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ). Auffällig ist auch, dass die Messung der  $\kappa$ -Phase ein starkes Rauschen zeigt. Dies ist ein geringes Signal-Rausch-Verhältnis und durch die Normierung auf die geringe BET-Oberfläche von  $0,79 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  zurückzuführen, durch die sowohl das Signal, als auch das Rauschen vergrößert werden. Die  $t'$ -Phase besitzt mit  $7,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  eine fast zehnfach höhere Oberfläche. Die Oberflächen wurden mittels Kr-Physisorption (siehe Kapitel 3.5) bestimmt. Die hohe OSCc kann die



katalytische Aktivität im Fall der *Deacon*-Reaktion nicht positiv beeinflussen. Ein solches Ergebnis deckt sich mit den Erkenntnissen aus dem letzten Kapitel (8.2), widerspricht jedoch den Aussagen aus der Literatur (siehe Kapitel 2.6).

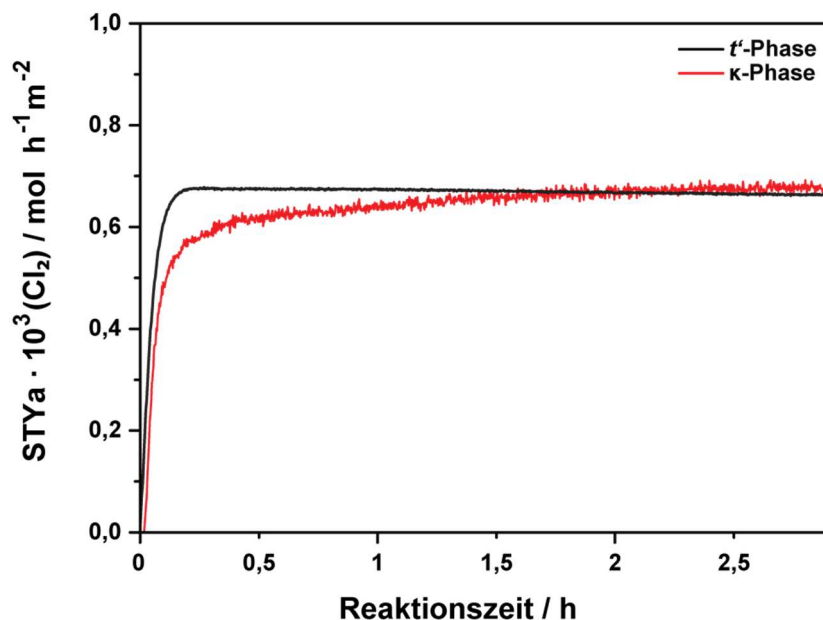


Abbildung 8.15: *Deacon*-Reaktionsmessungen der  $\kappa$ - und  $t'$ -Phase. Die STYa ist auf die Masse und die spezifische Oberfläche (ermittelt durch Kr-Physisorptionsmessungen) der Probe normiert.

Als zweite Reaktion wurde die CO-Oxidation gewählt, welche nach dem *Mars-van-Krevelen* Reaktionsmechanismus abläuft. Die Oberfläche des Katalysators wird nach diesem Mechanismus während der Reaktion reduziert und die Sauerstoffvakanten werden durch Sauerstoff aus dem Reaktionsgemisch wieder aufgefüllt. Für diese Messungen wurden je 50 mg Katalysator genutzt. Die Messungen wurden mit einer Gesamtflussrate des Reaktionsgemisches von 50 sccm durchgeführt. Das Reaktionsgemisch setzte sich aus 2% CO, 5% O<sub>2</sub> und 93% Ar zusammen. Die Reaktionstemperatur des Reaktors wurde in 25 °C-Schritten gesteigert, sobald die gemessenen Werte konstant waren. Wie auch die Messergebnisse der *Deacon*-Reaktion wurden die Messwerte auf die im Reaktor vorhandene Probenoberfläche normiert (STYa). In Abbildung 8.16 ist die STYa gegen die Reaktortemperatur im Bereich von 300 – 450 °C aufgetragen. Unterhalb von 300 °C wurde nur eine STYa im Promille-Bereich gemessen. Oberhalb von 300 °C steigt die STYa der  $\kappa$ -Phase parabolisch an. Ein solcher Anstieg ist für die  $t'$ -Phase nicht zu verzeichnen. Die Ausbeute pro Oberfläche der  $\kappa$ -Phase erreicht mit 2,03 mol (CO<sub>2</sub>) m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> einen mehr als 40-mal größeren Wert als die  $t'$ -Phase (0,05 mol (CO<sub>2</sub>) m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>). Die  $\kappa$ -Phase ist das deutlich aktivere Katalysatormaterial für diese Reaktion.

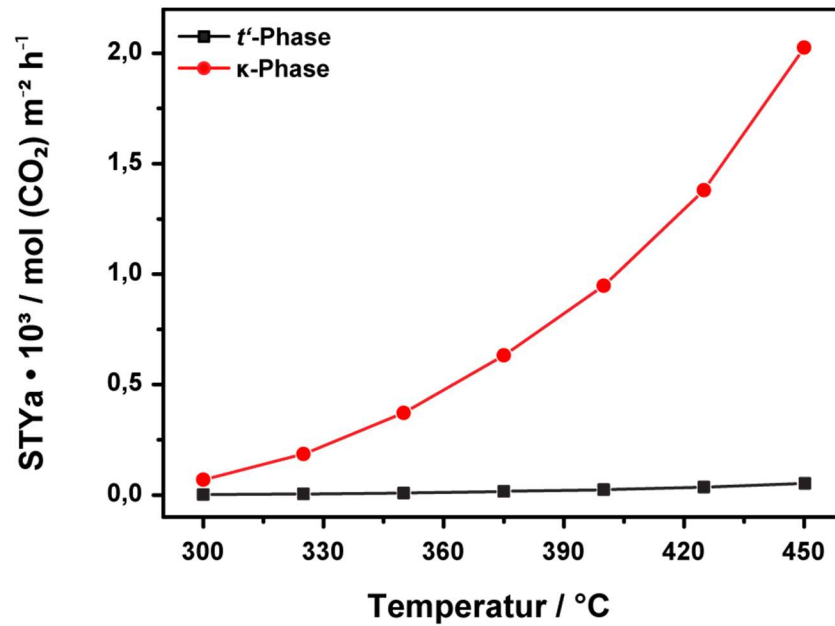


Abbildung 8.16: Auswertung der CO-Oxidationsmessungen. Die  $t'$ -Phase wird in schwarz und die  $\kappa$ -Phase in rot dargestellt. Die STY ist auf die im Reaktor vorhandene Oberfläche normiert (STYa). Die  $\kappa$ -Phase ist bei höheren Temperaturen deutlich aktiver als die  $t'$ -Phase.

Zusammenfassend kann für die  $\kappa$ -Phase als Katalysatormaterial festgestellt werden, dass ein positiver Effekt durch die erhöhte OSC nicht generell vorliegt. Eine hohe OSC kann die CO-Oxidation, jedoch nicht die *Deacon*-Reaktion positiv beeinflussen. Eine Erklärung für dieses Verhalten sind die unterschiedlichen Reaktionen mit unterschiedlichen Reaktionsmechanismen. Durch den *Mars-van-Krevelen*-Reaktionsmechanismus wird in der CO-Oxidation ein Katalysator benötigt, welcher leicht reduzierfähig ist und nach dem Reaktionsschritt auch schnell wieder reoxidiert werden kann. Dieses Ergebnis deckt sich mit Literaturhinweisen, welche eine verbesserte katalytische Aktivität durch CZO mit und ohne zusätzlichem Edelmetall als aktiver Komponente beschreiben<sup>[74,151]</sup>. Die *Deacon*-Reaktion verläuft nach einem anderen Reaktionsmechanismus<sup>[41]</sup>. Nach diesem ist Aktivität abhängig von verfügbaren Sauerstoffvakanz, welche in der Reaktion von  $\text{Cl}^-$  aufgefüllt werden. Die Aktivierung dieser  $\text{Cl}^-$ -Spezies von der Sauerstoffvakanz zu einem Ce-Atom wird als der Schritt mit der höchsten Energiebarriere beschrieben<sup>[7]</sup>. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktion ist jedoch die Konkurrenz von Sauerstoff und Chlor um die aktiven Plätze. Eine höhere OSC kann zwar die Anzahl der möglichen Sauerstoffvakanz und damit die Anzahl aktiver Plätze erhöhen, durch das konkurrierende Chlor wird aber die Aktivität nicht im gleichen Maße erhöht. Auf der anderen Seite besitzen Materialien mit besonders kleiner OSC eine geringe Aktivität<sup>[41]</sup>. Ebenfalls wurde durch *Amrute et al.* gezeigt, dass die katalytische Aktivität von Materialien mit spezifischen Oberflächen oberhalb von  $20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  unab-

hängig von der Größe der Oberfläche ist. Unterhalb dieser Barriere sollte der Einfluss der spezifischen Oberfläche und der OSC zusammen betrachtet werden. Bei der Analyse der Aussagen von *Amrute et al.* muss bedacht werden, dass der HCl-Umsatz als Maß für die katalytische Aktivität genutzt wurde. Diese Größe ist weder auf die Masse noch auf die Oberfläche des Katalysators normiert. Ein Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit mit den Ergebnissen von *Amrute et al.* sollte daher mit Vorsicht gezogen werden.



## 9 Zusammenfassung und Ausblick

### 9.1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation werden Cer-Zirkonium-Oxide (CZO) mit unterschiedlichen Zusammensetzungen untersucht. Es wurden ihre Aktivität und Stabilität als Katalysator in der *Deacon*-Reaktion und der CO-Oxidation experimentell bestimmt. Der Fokus dieser Arbeit liegt in der Herstellung, Beschreibung und Verwendung der  $\kappa$ -Phase als Katalysator in Oxidationsreaktionen.

Zur Herstellung der  $\kappa$ -Phase muss zunächst die  $t'$ -Phase hergestellt werden. In dieser besteht das Kationengitter zu je 50% aus Ce- und Zr-Ionen. Durch einen Reduktionsprozess bei 1500 °C wird unter wasserstoffhaltiger Atmosphäre Sauerstoff aus dem Material ausgebaut und die Kationen wechseln sich entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Achse des Kristalls ab. Diese neue Phase wird *pyr*-Phase genannt. Niedrigere Reduktionstemperaturen führen nicht zu einer perfekten Ordnung im Kationengitter. Die *pyr*-Phase besitzt eine solch hohe Sauerstoffaffinität, dass sie unter Raumtemperatur wieder bis zu 36% des ausgebauten Sauerstoffs aufnimmt. Zur Transformation der *pyr*- in die  $\kappa$ -Phase wird das Material bei 600 °C unter Luftatmosphäre geheizt. Dieser Prozess wurde hier zum ersten Mal mit *in-situ*-Daten im Detail beleuchtet und läuft in vier verschiedenen Bereichen ab:

- **Bereich I bis 100 °C:** Keine Veränderung zu verzeichnen. Die Gitterkonstante bleibt konstant auf einem Wert von 10,6510 Å.
- **Bereich II bis 250 °C:** Das Material nimmt Sauerstoff auf. Die Gitterkonstante verändert sich mit  $-2,7 \cdot 10^{-4}$  Å/K.
- **Bereich III bis 330 °C:** Der Massezuwachs steigt. Die Gitterkonstante verändert sich mit  $-7,8 \cdot 10^{-4}$  Å/K. Die *pyr*-Phase verschwindet und die  $\kappa$ -Phase entwickelt sich.
- **Bereich IV ab 330 °C:** Die Phasentransformation zur  $\kappa$ -Phase ist abgeschlossen. Ab diesem Punkt steigt die Gitterkonstante mit  $1,1 \cdot 10^{-4}$  Å/K bis 600 °C an und sinkt mit der gleichen Steigung beim Abkühlen bis auf einen Wert von 10,5266 Å ab.

Dieser Prozess kann durch die Abnahme des  $\text{Ce}^{3+}$ -Signals in der *Raman*-Spektroskopie verfolgt werden. Dies zeigt sehr eindrucksvoll die Möglichkeiten dieser Charakterisierungsmethode. Ohne eine sauerstoffhaltige Atmosphäre findet beim Heizen der *pyr*-Phase keine Phasentransformation statt. Dies kann durch *Raman*-Spektroskopie und XRD-Messungen nachgewiesen werden.

Der Farbeindruck von CZO wurde in Abhängigkeit der Zusammensetzung und Temperatur untersucht. Bis zu  $x = 0,5$  wird die Farbe von  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  stetig intensiver. Sie verändert sich von

einem Blassgelb bis hin zu einem kräftigen Gelborange. Bei größerem Ce-Gehalt wird die Farbe wieder blasser. Weiterhin abhängig ist die Farbe von CZO von der Materialtemperatur. Mit steigender Temperatur wird die Farbe stetig intensiver und verändert sich von Gelb bis hin zu Orange. Diese temperaturinduzierte Farbveränderung ist für die  $\kappa$ -Phase am stärksten. Von einem Sonngelb bei Raumtemperatur verfärbt sich dieses Material bei einer Temperatur von 600 °C zu einem Orangebraun. Diese Farbveränderung wird durch eine Veränderung der Bandlücke induziert. Mit der Temperatur dehnt sich die Einheitszelle aus, was die Verkleinerung der Bandlücke bewirkt.

In der *Deacon*-Reaktion ist die Art, mit dem der Reaktor hoch- und heruntergefahren wird, entscheidend für die Stabilität eines Katalysators. Anhand des Beispiels von  $\text{CeO}_2$  konnte gezeigt werden, dass der Katalysator im Temperaturbereich von 200 – 430 °C, also unterhalb der Reaktionstemperatur von 430 °C, stark chloriert wird. Wird der Katalysator in inerter Atmosphäre aufgeheizt, bevor die Edukte der *Deacon*-Reaktion in den Reaktor geleitet werden, so widersteht  $\text{CeO}_2$  einer tiefgreifenden Chlorierung. Die Stabilität in der *Deacon*-Reaktion von  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  mit  $0 \leq x \leq 1$  unter korrosiven Reaktionsbedingungen wurde in Abhängigkeit von  $x$  untersucht. Hierzu wurden mittels Elektrosponnen strukturierte Katalysatoren hergestellt. Durch den Zusatz von Zr kann die chemische Stabilität von  $\text{CeO}_2$  selbst unterhalb der Reaktionstemperatur von 430 °C deutlich erhöht werden. Ein Zusatz von 10 At.-% Zr ( $x = 0,9$ ) im CZO ist nicht ausreichend, um das Material unter korrosiven Bedingungen vor starker Chlorierung zu schützen. In Zusammensetzungsbereich von  $0 \leq x \leq 0,8$  ist das Material chemisch so stabil, dass es einer weitreichenden Chlorierung des Katalysators widersteht.

Die katalytische Aktivität von  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  in der *Deacon*-Reaktion ist abhängig von der Zusammensetzung. Sehr geringe Ce-Konzentrationen von ( $0 \leq x \leq 0,2$ ) bewirken zwar eine hohe Stabilität, das Aktivitätsniveau liegt jedoch noch unterhalb von reinem  $\text{CeO}_2$ , was diese Zusammensetzung unattraktiv für industrielle Anwendung macht. Die Materialien mit Zusammensetzungen von  $x = 0,33$  und  $x = 0,5$  zeigen die höchste intrinsische Aktivität für die *Deacon*-Reaktion.

Für nanostrukturiertes CZO mit spezifischen Oberflächen von 10 - 40  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  kann weder eine Abhängigkeit von der OSC noch von der OSCc in der *Deacon*-Reaktion nachgewiesen werden. Durch einen Vergleich von  $t'$ - und  $\kappa$ -Phase als *Deacon*-Katalysator konnte gezeigt werden, dass auch die katalytische Aktivität von CZO mit sehr geringen spezifischen Oberflächen unabhängig von der OSC ist. Jedoch hat die OSC einen Einfluss auf die katalytische Aktivität von CZO in der CO-Oxidation. Durch ihre erhöhte OSC im Vergleich zur  $t'$ -Phase kann mit der  $\kappa$ -Phase eine um den Faktor 40 erhöhte Ausbeute (STYa) erzielt werden. Der Einfluss der OSC auf die katalytische

Aktivität von CZO kann nicht allgemein angegeben werden, sondern ist abhängig von der jeweilig betrachteten Reaktion und muss somit je nach Reaktion neu evaluiert werden.

## 9.2 Ausblick

Diese Dissertation beschreibt den atomaren Aufbau, den detaillierten Herstellungsprozess und die katalytische Aktivität der  $\kappa$ -Phase für ausgewählte Reaktionen. Im Rahmen der Untersuchungen ergeben sich immer wieder neue Fragestellungen, die innerhalb dieses Projekts nicht beantwortet werden können. Sie lassen sich in zwei Gruppen einteilen;

Zum einen ergeben sich grundlegende Fragen, deren Beantwortung zum tieferen Verständnis der  $\kappa$ -Phase beitragen können. So muss mittels detaillierter Untersuchungen der Reaktionsmechanismus einer betrachteten Reaktion bestimmt werden. Mit diesem kann der Einfluss einer hohen OSC auf die katalytische Aktivität verstanden werden. Um dieses Ziel zu erreichen, muss zunächst ein einfaches und leicht reproduzierbares System gefunden werden, welches erlaubt, die katalytischen Reaktionen an einer sauberen Oberfläche zu untersuchen. Zu diesem Zweck werden in der Regel<sup>[152]</sup> dünne Schichten des zu untersuchenden Materials in einer Ultrahochvakuumkammer auf einem Substrat aufgetragen. An dieser dünnen Schicht kann die jeweilige Reaktion getestet und der Einfluss auf das Katalysatormaterial überprüft werden. Die Herstellung der  $\kappa$ -Phase als epitaktisch aufgewachsene Dünnschicht ist bisher noch nicht gelungen. Erst mit einem genaueren Verständnis über die Reaktionsmechanismen kann eine generalisierte Aussage über die Auswirkung der OSC auf die katalytische Aktivität getroffen werden.

Zum anderen ergeben sich technologische Fragen in Bezug auf die Anwendung. Aufgrund seiner hohen thermischen und chemischen Stabilität in Kombination mit der hohen OSC ist eine Anwendung zum Beispiel als *Deacon*-Katalysator im Großmaßstab oder als verbesserter Sauerstoffpuffer im Automobilkatalysator denkbar. Aufgrund der hohen Herstellungstemperaturen ist die spezifische Oberfläche der  $\kappa$ -Phase jedoch zu gering ( $< 1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) für eine wirtschaftliche Nutzung in der HCl-Oxidation. Es muss also die Syntheseroute angepasst werden, um eine höhere Oberfläche zu erzielen. Zum Beispiel kann das Material vor der Reduktion auf einen hochporösen Träger aufgebracht oder nanostrukturiert werden. Ebenfalls denkbar ist der Zusatz von Aluminiumoxid als Diffusionsbarriere<sup>[153,154]</sup>. Auch für die Nutzung der  $\kappa$ -Phase im Automobilkatalysator steht die Frage nach dem Herstellungsverfahren im Vordergrund. Es muss zunächst eine Syntheseroute gefunden werden, die mit den restlichen Bestandteilen des Katalysators harmoniert.

Denkbar ist jedoch, dass der technologische und energetische Aufwand nicht im Verhältnis zum Gewinn durch die höhere OSC steht. Dies gilt es zu prüfen.



## 10 Literaturnachweise

- [1] Kašpar J, Fornasiero P, Graziani M. Use of CeO<sub>2</sub>-based oxides in the three-way catalysis. *Catal Today* 1999;50:285. doi:10.1016/S0920-5861(98)00510-0.
- [2] Trovarelli A. Catalysis by ceria and related materials. London: Imperial College Press; 2002.
- [3] Dong Q, Yin S, Guo C, Wu X, Kimura T, Sato T. Aluminium doped ceria-zirconia supported palladium-alumina catalyst with high oxygen storage capacity and CO oxidation activity. *Mater Res Bull* 2013;48:4989–92. doi:10.1016/j.materresbull.2013.05.054.
- [4] de Rivas B, López-Fonseca R, Gutiérrez-Ortiz MÁ, Gutiérrez-Ortiz JI. Combustion of chlorinated VOCs using  $\kappa$ -CeZrO<sub>4</sub> catalysts. *Catal Today* 2011;176:470–3. doi:10.1016/j.cattod.2010.10.044.
- [5] de Rivas B, López-Fonseca R, Gutiérrez-Ortiz MÁ, Gutiérrez-Ortiz JI. Structural characterisation of Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> modified by redox treatments and evaluation for chlorinated VOC oxidation. *Appl Catal B Environ* 2011;101:317–25. doi:10.1016/j.apcatb.2010.09.034.
- [6] Kolesnikov IM, Kolesnikov SI, Seidel P. Optimierung der Prozesse der Katalyse und der Katalysatorsynthese. Expert Verlag; 1996.
- [7] Amrute AP. Deacon Chemistry Revisited: New Catalysts for Chlorine Recycling. ETH Zurich, 2013. doi:10.3929/ethz-a-010055281.
- [8] Somheil T. Study: global PVC demand to grow 3.2% annually through 2021. *Resin Pricing, Build Constr* 2014. <https://www.plasticstoday.com/content/study-global-pvc-demand-grow-32-annually-through-2021/17670326321043> (accessed October 5, 2017).
- [9] Euro Chlor Communications. Chlorine Industry Review 2015 - 2016.
- [10] Arnold J, Bahke P, Behr A, Dehn D, Dettmer M, Dugal M, et al. Winnacker-Küchler: Chemische Technik. Prozesse und Produkte. Band 5. Weinheim, Deutschland: Wiley-VCH Verlag GmbH; 2005.
- [11] Fleiter T, Schlomann B, Eichhammer W. Energieverbrauch und CO<sub>2</sub> -Emissionen

- industrieller Prozesstechnologien – Einsparpotenziale , Hemmnisse und Instrumente. Karlsruhe: Fraunhofer Verlag; 2013.
- [12] Jörissen J, Turek T, Weber R. Chlorherstellung mit Sauerstoffverzehrkatoden. Energieeinsparung bei der Elektrolyse. *Chemie Unserer Zeit* 2011;45:172–83. doi:10.1002/ciuz.201100545.
- [13] Schmittinger P, Florkiewicz T, Curlin LC, Lüke B, Scannell R, Navin T, et al. Chlorine. *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2011. doi:10.1002/14356007.a06\_399.pub3.
- [14] Karlsson RKB, Cornell A. Selectivity between Oxygen and Chlorine Evolution in the Chlor-Alkali and Chlorate Processes. *Chem Rev* 2016;116:2982–3028. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00389.
- [15] Ertl J, Brock T, Kufner T, Mieden O, Prößdorf W, Vogel E. Polyvinylchlorid (PVC). *Kunststoffe* 2013;10.
- [16] O'Brien TF, Bommaraju T V., Hine F. History of the Chlor-Alkali Industry. *Handb. Chlor-Alkali Technol.*, vol. 1, Springer; 2005, p. 1580.
- [17] Euro Chlor Communications. Chlorine industry review 2014 - 2015.
- [18] Exner KS, Anton J, Jacob T, Over H. Controlling selectivity in the chlorine evolution reaction over RuO<sub>2</sub>-based catalysts. *Angew Chemie - Int Ed* 2014;53:11032–5. doi:10.1002/anie.201406112.
- [19] Exner KS, Anton J, Jacob T, Over H. Chlorine Evolution Reaction on RuO<sub>2</sub>(110): Ab initio Atomistic Thermodynamics Study - Pourbaix Diagrams. *Electrochim Acta* 2014;120:460–6. doi:10.1016/j.electacta.2013.11.027.
- [20] Motupally S, Mah DT, Freire FJ, Weidner JW. Recycling chlorine from hydrogen chloride- a new and economical electrolytic process. *Electrochem Soc Interface* 1998;7:32–6.
- [21] Deacon H. Improvement in the Manufacture of Chlorine. US85370, 1868.
- [22] Deacon H. Improvement in Manufacture of Chlorine. US165802, 1875.
- [23] Deacon H. Improvement in Apparatus for the Manufacture of Chlorine. US118209, 1871.

- [24] Reilly D. Salts, Acids & Alkalis in the 19th Century. A Comparison between Advances in France, England & Germany. *Isis* 1951;42:287–96. doi:10.1086/349348.
- [25] Iwanaga K, Seki K, Hibi T, Issoo K, Suzuta T. The development of improved hydrogen chloride oxidation process. *Sumitomo* 2004:1–11.
- [26] Amrute AP, Larrazábal GO, Mondelli C, Pérez-Ramírez J. CuCrO<sub>2</sub> Delafossite: A Stable Copper Catalyst for Chlorine Production. *Angew Chemie* 2013;125:9954–7. doi:10.1002/ange.201304254.
- [27] Amrute AP, Mondelli C, Hevia MAG, Pérez-Ramírez J, Javier P. Mechanism–Performance Relationships of Metal Oxides in Catalyzed HCl Oxidation. *ACS Catal* 2011;1:583–90. doi:10.1021/cs200075j.
- [28] Wattimena F, Sachtler WMH. Catalyst Research for the Shell Chlorine Process. vol. 7. Kodansha Ltd.; 1981. doi:10.1016/S0167-2991(08)64695-9.
- [29] T. Hibi, H. Nishida HA. Process for producing chlorine. US5817107, 1999.
- [30] Wolf A, Kintrup J, Schluter OF-K, Mleczko L, Schluter OF-K, Schubert S. Processes for the Preparation of Chlorine by Gas Phase Oxidation. US20070292336 A1, 2007.
- [31] Wolf A, Leslaw M, Schubert S, Schluter OF-K. Processes and Apparatus for the Production of Chlorine by Gas Phase Oxidation. US20070274901 A1, 2007.
- [32] Johnson Matthey Precious Metals Management. Ruthenium Preis 2017. <http://www.platinum.matthey.com/prices/price-charts> (accessed March 3, 2017).
- [33] Wikipedia. Ruthenium 2017. <https://de.wikipedia.org/wiki/Ruthenium>.
- [34] Mining Weekly. Ruthenium price soaring to great heights, say marketers 2007. [http://www.miningweekly.com/article/ruthenium-price-soaring-to-great-heights-say-marketers-2007-03-02/rep\\_id:3650](http://www.miningweekly.com/article/ruthenium-price-soaring-to-great-heights-say-marketers-2007-03-02/rep_id:3650) (accessed March 5, 2017).
- [35] Over H, Schoma R. What Makes a Good Catalyst for the Deacon Process? 2013.
- [36] Studt F, Abild-Pedersen F, Hansen H, Man I, Rossmeisl J, Bligaard T. Volcano Relation for the Deacon Process over Transition-Metal Oxides. *ChemCatChem* 2010;2:98–102. doi:10.1002/cctc.200900194.
- [37] Urban S, Tarabanko N, Kanzler CH, Zalewska-Wierzbicka K, Ellinghaus R, Rohrlack SF,

- et al. Stable and Active Mixed Zr–Ce Oxides for Catalyzing the Gas Phase Oxidation of HCl. *Catal Letters* 2013;143:1362–7. doi:10.1007/s10562-013-1091-6.
- [38] Diprose G. Catalyst Composition for Oxidation of HCl to Produce Chlorine. US3324046, 1967.
- [39] Hagemeyer A, Trübenbach P, Rieker C, Wünsch M. Verfahren zur Herstellung von Chlor aus Chlorwasserstoff. EP 0761594 B1, 1999.
- [40] Lee G, Lee SW, Sohn I, Kwon YC, Song J, Son C-S. Process for the chlorine by oxidation of hydrogen chloride. WO 2009035234-A2, Hanwha Chemical Corporation, 2007.
- [41] Amrute AP, Mondelli C, Moser M, Novell-Leruth G, López N, Rosenthal D, et al. Performance, structure, and mechanism of CeO<sub>2</sub> in HCl oxidation to Cl<sub>2</sub>. *J Catal* 2012;286:287–97. doi:10.1016/j.jcat.2011.11.016.
- [42] Möller M, Over H, Smarsly B, Tarabanko N, Urban S. Electrospun ceria-based nanofibers for the facile assessment of catalyst morphological stability under harsh HCl oxidation reaction conditions. *Catal Today* 2015;253:207–18. doi:10.1016/j.cattod.2015.02.027.
- [43] Kanzler CH, Urban S, Zalewska-Wierzbicka K, Hess F, Rohrlack SF, Wessel C, et al. Electrospun Metal Oxide Nanofibres for the Assessment of Catalyst Morphological Stability under Harsh Reaction Conditions. *ChemCatChem* 2013;5:2621–6. doi:10.1002/cctc.201300301.
- [44] Wikipedia. Cer 2017. <https://de.wikipedia.org/wiki/Cer> (accessed March 7, 2017).
- [45] Trovarelli A. Catalysis by Ceria and Related Materials Materials. 2002
- [46] Hagemeyer A, Trübenbach P, Rieker C, Wünsch M, Watzenberger O. Verfahren zur Herstellung von Chlor aus Chlorwasserstoff. EP 0761594-A1, BASF Aktiengesellschaft, 1997.
- [47] Wolf A, Leslaw M, Schubert S. Verfahren zur Herstellung von chlor durch Gasphasenoxidation von chlorwasserstoff in gegenwart eines ceroxid-katalysators. WO 2010133313-A1, Bayer Material Science AG, 2010.
- [48] Trovarelli A. Catalytic Properties of Ceria and CeO<sub>2</sub>-Containing Materials. *Catal Rev* 1996;38:439–520. doi:10.1080/01614949608006464.
- [49] Yashima M, Hirose T, Katano S, Suzuki Y, Kakihana M, Yoshimura M. Structural

- changes of ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> solid solutions around the monoclinic-tetragonal phase boundary. *Phys Rev B* 1995;51:8018–25. doi:10.1103/PhysRevB.51.8018.
- [50] Wang H-F, Li H-Y, Gong X-Q, Guo Y-L, Lu G-Z, Hu P. Oxygen vacancy formation in CeO<sub>2</sub> and Ce(1-x)Zr(x)O<sub>2</sub> solid solutions: electron localization, electrostatic potential and structural relaxation. *Phys Chem Chem Phys* 2012;14:16521–35. doi:10.1039/c2cp42220d.
- [51] Wang H-F, Guo Y-L, Lu G-Z, Hu P. Maximizing the localized relaxation: the origin of the outstanding oxygen storage capacity of kappa-Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. *Angew Chem Int Ed Engl* 2009;48:8289–92. doi:10.1002/anie.200903907.
- [52] Izu N, Omata T, Otsuka-Yao-Matsuo S. Oxygen release behaviour of Ce(1-x)Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> powders and appearance of Ce(8-4y)Zr<sub>4y</sub>O(14-δ) solid solution in the ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-CeO<sub>1.5</sub> system. *J Alloys Compd* 1998;270:107–14. doi:10.1016/S0925-8388(98)00464-2.
- [53] Fornasiero P, Balducci G, Monte R Di, Ka J, Sergio V, Gubitosa G, et al. Modification of the Redox Behaviour of CeO<sub>2</sub> Induced by Structural Doping with ZrO<sub>2</sub>. *J Catal* 1996;164:173–83. doi:10.1006/jcat.1996.0373.
- [54] Yue M, Cui M, Zhang N, Long Z, Huang X. Characterization of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides prepared by two different co-precipitation methods. *J Rare Earths* 2013;31:251–6. doi:10.1016/S1002-0721(12)60267-1.
- [55] Farra R. Spectroscopic studies towards the understanding of CeO<sub>2</sub>-based catalysts for chlorine production. Technische Universität Berlin, 2013.
- [56] Aneggi E, Rico-Perez V, De Leitenburg C, Maschio S, Soler L, Llorca J, et al. Ceria-Zirconia Particles Wrapped in a 2D Carbon Envelope: Improved Low-Temperature Oxygen Transfer and Oxidation Activity. *Angew Chemie - Int Ed* 2015;54:14040–3. doi:10.1002/anie.201507839.
- [57] Aneggi E, Boaro M, Leitenburg C de, Dolcetti G, Trovarelli A. Insights into the redox properties of ceria-based oxides and their implications in catalysis. *J Alloys Compd* 2006;408–412:1096–102. doi:10.1016/j.jallcom.2004.12.113.
- [58] Urban S, Dolcet P, Möller M, Chen L, Klar PJ, Djerdj I, et al. Synthesis and full characterization of the phase-pure pyrochlore Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and the κ-Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>8</sub> phases.

- Appl Catal B Environ 2016. doi:10.1016/j.apcatb.2016.03.049.
- [59] Chen HT, Chang JG. Oxygen vacancy formation and migration in  $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  catalyst: A DFT+U calculation. J Chem Phys 2010;132. doi:10.1063/1.3429314.
- [60] Omata T, Kishimoto H, Otsuka-Yao-Matsuo S, Ohtori N, Umesaki N. Vibrational Spectroscopic and X-Ray Diffraction Studies of Cerium Zirconium Oxides with Ce/Zr Composition Ratio=1 Prepared by Reduction and Successive Oxidation of  $t'$ -( $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ ) $\text{O}_2$  Phase. J Solid State Chem 1999;147:573–83. doi:10.1006/jssc.1999.8420.
- [61] Otsuka-Yao S, Morikawa H, Izu N, OKUDA K. Oxygen Evolution Properties of  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  Powders as Automotive Exhaust Sub-Catalysts and the Phase Diagrams. J Japan Inst Met 1995;59:1237–46.
- [62] Thomson JB, Armstrong AR, Bruce PG, Robert Armstrong A, Bruce PG. A New Class of Pyrochlore Solid Solution Formed by Chemical Intercalation of Oxygen. J Am Chem Soc 1996;118:11129–33. doi:10.1021/ja961202r.
- [63] Achary SN, Sali SK, Kulkarni NK, Krishna PSR, Shinde AB, Tyagi AK. Intercalation/deintercalation of Oxygen: A sequential evolution of phases in  $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  pyrochlores. Chem Mater 2009;21:5848–59. doi:10.1021/cm902450q.
- [64] Alessandri I, Bañares M a., Depero LE, Ferroni M, Fornasiero P, Gennari FC, et al. Structural investigation of  $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$  after redox treatments which lead to low temperature reduction. Top Catal 2006;41:35–42. doi:10.1007/s11244-006-0092-8.
- [65] Otsuka-Yao-Matsuo S, Izu N, Omata T, Ikeda K. Thermodynamic behavior of various phases appearing in the  $\text{CeZrO}_4$ - $\text{CeZrO}_{3.5}$  system and the formation of metastable solid solutions. J Electrochem Soc 1998;145:1406–13. doi:10.1149/1.1838473.
- [66] Sasaki T, Ukyo Y, Suda A, Sugiura M, Kuroda K, Arai S, et al. Oxygen Absorption Behavior of  $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7+x}$  and Formation of  $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7.5}$ . J Ceram Soc Japan 2003;111:382–5. doi:10.2109/jcersj.111.382.
- [67] Sasaki T, Ukyo Y, Kuroda K, Arai S, Muto S, Saka H. Crystal Structure of  $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  and B- $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7.5}$ . J Ceram Soc Japan 2004;112:440–4. doi:10.2109/jcersj.112.440.
- [68] Kishimoto H, Omata T, Otsuka-Yao-Matsuo S, Ueda K, Hosono H, Kawazoe H. Crystal structure of metastable  $\kappa$ - $\text{CeZrO}_4$  phase possessing an ordered arrangement of Ce and Zr ions. J Alloys Compd 2000;312:94–103. doi:10.1016/S0925-8388(00)01168-3.

- [69] Di Monte R, Kaspar J. Nanostructured CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides. *J Mater Chem* 2005;15:633–48. doi:10.1039/b414244f.
- [70] Sasaki T, Ukyo Y, Suda A, Sugiura M, Kuroda K, Saka H. Flaming Oxidation of Reduced CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Solid Solution in the Near-Room-Temperature Range. *J Ceram Soc Japan* 2002;110:899–903. doi:10.2109/jcersj.110.899.
- [71] Montini T, Hickey N, Fornasiero P, Graziani M, Bañares MA, Martinez-Huerta M V., et al. Variations in the Extent of Pyrochlore-Type Cation Ordering in Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>8</sub>: A t'–κ Pathway to Low-Temperature Reduction. *Chem Mater* 2005;17:1157–66. doi:10.1021/cm0481574.
- [72] Nagai Y, Yamamoto T, Tanaka T, Yoshida S, Nonaka T, Okamoto T, et al. XAFS and XRD Analysis of Ceria–Zirconia Oxygen Storage Promoters for Automotive Catalysts. *Top Catal* 2007;47:137–47. doi:10.1007/s11244-007-9018-3.
- [73] Nagai Y, Yamamoto T, Tanaka T, Yoshida S, Nonaka T, Okamoto T, et al. X-ray absorption fine structure analysis of local structure of CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> mixed oxides with the same composition ratio (Ce/Zr=1). *Catal Today* 2002;74:225–34. doi:10.1016/S0920-5861(02)00025-1.
- [74] Martínez-Arias a., Fernández-García M, Gálvez O, Coronado JM, Anderson J a., Conesa JC, et al. Comparative Study on Redox Properties and Catalytic Behavior for CO Oxidation of CuO/CeO<sub>2</sub> and CuO/ZrCeO<sub>4</sub> Catalysts. *J Catal* 2000;195:207–16. doi:10.1006/jcat.2000.2981.
- [75] Suda A, Ukyo Y, Sobukawa H, Sugiura M. Improvement of Oxygen Storage Capacity of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Solid Solution by Heat Treatment in Reducing Atmosphere. *J Ceram Soc Japan* 2002;110:126–30. doi:10.2109/jcersj.110.126.
- [76] Spieß L, Teichert G, Schwarzer R, Behnken H, Genzel C. *Moderne Röntgenbeugung*. 2. Wiesbaden: Vieweg+Teubner; 2009. doi:10.1007/978-3-8349-9434-9.
- [77] Bunker G. *Introduction to XAFS: A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy*. Cambridge: Cambridge University Press; 2010.
- [78] Synchrotron Light Source Australia. Australian Synchrotron 2016. <http://www.synchrotron.org.au> (accessed November 4, 2016).
- [79] Gross S. DFG-Graduiertenkolleg 2204 Ringvorlesung WiSe 2016: X-Ray Absorption

- Spectroscopy (XAS): from theory to practice 2016.
- [80] Friedrich W, Knipping P, Laue M. Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen. *Ann Phys* 1913;346:971–88. doi:10.1002/andp.19133461004.
- [81] Hammond C. *The Basics of Crystallography and Diffraction*. 3rd ed. Oxford University Press, USA; 2009.
- [82] Bragg WH, Bragg WL. The Reflection of X-rays by Crystals. *Proc R Soc A Math Phys Eng Sci* 1913;89:246–8.
- [83] Smarsly BM. Vorlesung Pulverdiffraktion I MaWi III 2012.
- [84] Brentano J. Focussing method of crystal powder analysis by X-rays. *Proc Phys Soc London* 1924;37:184–93. doi:10.1088/1478-7814/37/1/326.
- [85] Rodríguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Phys B Condens Matter* 1993;192:55–69. doi:10.1016/0921-4526(93)90108-I.
- [86] Rodríguez-Carvajal J. Introduction to the Program FULLPROF: Refinement of Crystal and Magnetic Structures from Powder and Single Crystal Data. Lab Léon Brillouin (CEA-CNRS), CEA/Saclay, 91191 Gif Sur Yvette Cedex, FRANCE 2015.
- [87] Fraunhofer Institut. Anton Paar XRK 900 Reaktorkammer 2016. [http://www.iwks.fraunhofer.de/en/competencies/analytics/methods/ht\\_xrd/\\_jcr\\_content/stage/stageParsys/stage\\_slide/image.img.jpg/1464780239611\\_KF-Analytik-BuehneBeugungsmethodent.jpg](http://www.iwks.fraunhofer.de/en/competencies/analytics/methods/ht_xrd/_jcr_content/stage/stageParsys/stage_slide/image.img.jpg/1464780239611_KF-Analytik-BuehneBeugungsmethodent.jpg) (accessed January 2, 2017).
- [88] Dumschat J. *Hochauflösende Röntgenabsorptionsspektroskopie an vierwertigen Seltene-Erdsystem*. Paderborn, 1999.
- [89] Als-Nielsen J, McMorrow D. *Elements of Modern X-ray Physics*. Hoboken, NJ, USA, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2011. doi:10.1002/9781119998365.
- [90] Schnohr CS, Ridgway MC. *X-Ray Absorption Spectroscopy of Semiconductors*. vol. 190. Berlin, Heidelberg, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2015. doi:10.1007/978-3-662-44362-0.
- [91] Fricke H. The K-Characteristic Absorption Frequencies for the Chemical Elements Magnesium to Chromium. *Phys Rev* 1920;16:202–15. doi:10.1103/PhysRev.16.202.



- [92] Hertz G. Über die Absorptionsgrenzen in der L-Serie. Zeitschrift Für Phys 1920;3:19–25. doi:10.1007/BF01356225.
- [93] Hertz G. Über Absorptionslinien im Röntgenspektrum. Zeitschrift Für Phys 1920;21:630.
- [94] Rehr JJ. Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. Rev Mod Phys 2000;72:621–54. doi:10.1103/RevModPhys.72.621.
- [95] Ravel B, Newville M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. J Synchrotron Radiat 2005;12:537–41. doi:10.1107/S0909049505012719.
- [96] Prior M. Master Thesis: Synthesis, Characterization and Functional assessment of Nanostructured k-Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Università degli Studi di Padova, 2017.
- [97] Ulrichs E. Raman-Spektroskopie an niedrigdimensionalen Elektronensystemen. Hamburg, 2000.
- [98] Setaram SETSYS Evolution Manual. 2014.
- [99] Coats AW, Redfern JP. Thermogravimetric analysis. A review. Analyst 1963;88:906. doi:10.1039/an9638800906.
- [100] Lu GQ, Zhao XS. Nanoporous Materials: Science and Engineering. Vol. 4. London: Imperial College Press; 2004.
- [101] Thommes M. Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials. Chemie Ing Tech 2010;82:1059–73. doi:10.1002/cite.201000064.
- [102] Vici Valco Instruments Co. Inc. Microvolume Thermal Conductivity Detector Instruction Manual 2012.
- [103] Pechini MP. Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method using the same to form a Capacitor. 3,330,697, 1967.
- [104] Urban S. Master Thesis: Nanofasern im System Ce<sub>1</sub>-XZrXO<sub>2</sub> via Elektrosponnen als Modellkatalysatoren für die HCl Oxidation. Justus-Liebig-Universität Giessen, 2013.
- [105] Greiner A, Wendorff JH. Electrospinning: a fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. Angew Chem Int Ed Engl 2007;46:5670–703. doi:10.1002/anie.200604646.

- [106] Kanzler CH, Over H, Smarsly BM, Wessel C. Preparation and Characterization of Model Catalysts for the HCl Oxidation Reaction. *R. Soc. Chem., The Royal Society of Chemistry*; 2014, p. 198–224. doi:10.1039/9781782623618-00022.
- [107] Gatford J. A diagram of the electrospinning process showing the onset of instability 2008.
- [108] Taylor G. Disintegration of Water Drops in an Electric Field. *Proc R Soc A Math Phys Eng Sci* 1964;280:383–97. doi:10.1098/rspa.1964.0151.
- [109] Reneker DH, Yarin AL. Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer (Guildf)* 2008;49:2387–425. doi:10.1016/j.polymer.2008.02.002.
- [110] Gatford J. As an electrospun fibre dries out in flight, the charge migrates to the outer surface 2008.
- [111] Ostermann R. Design and Physico-Chemical Characterization of Nanowires and Multicomponent Metal Oxide Films with Tailored Mesosstructure and Crystallinity. Justus-Liebig-Universität Giessen, 2011.
- [112] Reneker DH, Yarin AL, Zussman E, Xu H. Electrospinning of Nanofibers from Polymer Solutions and Melts. *Adv Appl Mech* 2007. doi:10.1016/S0065-2156(07)41002-X.
- [113] Ramakrishna S. An introduction to electrospinning and nanofibers. Singapore; Hackensack, NJ: World Scientific; 2005.
- [114] Huang Z-M, Zhang Y-Z, Kotaki M, Ramakrishna S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Compos Sci Technol* 2003;63:2223–53. doi:10.1016/S0266-3538(03)00178-7.
- [115] Wessel C. Nanostructured Mesoporous Materials via Electrospinning. Justus-Liebig-Universität Giessen, 2015.
- [116] López-Haro M, Pérez-Omil J a., Hernández-Garrido JC, Trasobares S, Hungría a. B, Cies JM, et al. Advanced Electron Microscopy Investigation of Ceria-Zirconia-Based Catalysts. *ChemCatChem* 2011;3:1015–27. doi:10.1002/cctc.201000306.
- [117] Li P, Chen IW, Penner-Hahn JE. X-ray-absorption studies of zirconia polymorphs. I. Characteristic local structures. *Phys Rev B* 1993;48:10063–73. doi:10.1103/PhysRevB.48.10063.
- [118] Balducci G, Kašpar J, Fornasiero P, Graziani M, Islam MS, Gale JD. Computer Simulation

- Studies of Bulk Reduction and Oxygen Migration in  $\text{CeO}_2$ – $\text{ZrO}_2$  Solid Solutions. *J Phys Chem B* 1997;101:1750–3. doi:10.1021/jp962530g.
- [119] Michel D, Collongues R. Study by Raman spectroscopy of order-disorder phenomena occurring in some binary oxides with fluorite-related structures. *J Raman Spectrosc* 1976;5:163–80. doi:10.1002/jrs.1250050208.
- [120] Poulsen FW, Glerup M, Holtappels P. Structure, Raman spectra and defect chemistry modelling of conductive pyrochlore oxides. *Solid State Ionics* 2000;135:595–602. doi:10.1016/S0167-2738(00)00417-3.
- [121] McCauley RA. Structural characteristics of pyrochlore formation. *J Appl Phys* 1980;51:290–4. doi:10.1063/1.327368.
- [122] Glerup M, Nielsen OF, Poulsen FW. The Structural Transformation from the Pyrochlore Structure,  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ , to the Fluorite Structure,  $\text{AO}_2$ , Studied by Raman Spectroscopy and Defect Chemistry Modeling. *J Solid State Chem* 2001;160:25–32. doi:10.1006/jssc.2000.9142.
- [123] Orera VM, Merino RI, Peña F.  $\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+}$  conversion in ceria-doped zirconia single crystals induced by oxido-reduction treatments. *Solid State Ionics* 1994;72:224–31. doi:10.1016/0167-2738(94)90151-1.
- [124] McBride JR, Hass KC, Poindexter BD, Weber WH. Raman and x-ray studies of  $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{2-y}$ , where RE=La, Pr, Nd, Eu, Gd, and Tb. *J Appl Phys* 1994;76:2435–41. doi:10.1063/1.357593.
- [125] Otsuka-yao-matsuo S, Omata T, Izu N, Kishimoto H. Oxygen Release Behavior of  $\text{CeZrO}_4$  Powders and Appearance of New Compounds and  $t^*$  1998;54:47–54.
- [126] Omata T, Kishimoto H, Otsuka-yao-matsuo S, Ohtori N, Umesaki N. Vibrational Spectroscopic and X-Ray Diffraction Studies of Cerium Zirconium Oxides with Ce / Zr Composition Ratio  $\neq 1$  Prepared by Reduction and Successive Oxidation of  $t - (\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_2$  Phase 1999;583:573–83.
- [127] Wang X, Jiang K, Zhou L. Characterization and phase stability of pyrochlore  $(\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7+y$  ( $x=0-1$ ). *J Nucl Mater* 2015;458:156–61. doi:10.1016/j.jnucmat.2014.12.075.
- [128] Masui T, Peng Y, Machida K, Adachi G. Reduction behavior of  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  solid solution

- prepared from cerium zirconyl oxalate. *Chem Mater* 1998;10:4005–9. doi:10.1021/cm980443q.
- [129] Xie H, Wang LL, Luo DL, Yang YS. Vibrational spectrum and X-ray diffraction studies of CeZrO<sub>4</sub> phase with an ordered arrangement of Ce and Zr ions prepared by graphite reduction. *J Mater Sci* 2014;49:3314–21. doi:10.1007/s10853-014-8018-5.
- [130] Errandonea D, Kumar RS, Achary SN, Gomis O, Manjn FJ, Shukla R, et al. New high-pressure phase and equation of state of Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. *J Appl Phys* 2012;111. doi:10.1063/1.3692807.
- [131] Urban S, Djerdj I, Dolcet P, Chen L, Möller M, Khalid O, et al. In-situ Study of the Oxygen-Induced Transformation of Pyrochlore Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7+x</sub> to the  $\kappa$ -Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>8</sub> Phase. *Chem Mater* 2017;just accep. doi:10.1021/acs.chemmater.7b03091.
- [132] Shuk P. Hydrothermal synthesis and properties of mixed conductors based on Ce<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>O<sub>2- $\delta$</sub>  solid solutions. *Solid State Ionics* 1999;116:217–23. doi:10.1016/S0167-2738(98)00345-2.
- [133] Pérez-Omil JA, Bernal S, Calvino JJ, Hernández JC, Mira C, Rodríguez-Luque MP, et al. Combined HREM and HAADF Scanning Transmission Electron Microscopy: A Powerful Tool for Investigating Structural Changes in Thermally Aged Ceria–Zirconia Mixed Oxides. *Chem Mater* 2005;17:4282–5. doi:10.1021/cm050976g.
- [134] Trasobares S, López-Haro M, Kociak M, March K, De La Peña F, Perez-Omil J a., et al. Chemical imaging at atomic resolution as a technique to refine the local structure of nanocrystals. *Angew Chemie - Int Ed* 2011;50:868–72. doi:10.1002/anie.201004502.
- [135] Wang R, Mutinda SI, Fang M. One-pot hydrothermal synthesis and high temperature thermal stability of Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> nanocrystals. *RSC Adv* 2013;3:19508. doi:10.1039/c3ra44150d.
- [136] Casey JJ, Katz L, Orr WC. Formation of Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2ZrO<sub>2</sub> in the System BaCl<sub>2</sub> -CeCl<sub>3</sub> -BaZrO<sub>3</sub>. *J Am Chem Soc* 1955;77:2187–9. doi:10.1021/ja01613a042.
- [137] Dhas NA, Patil KC. Combustion synthesis and properties of fine-particle rare-earth-metal zirconates, Ln<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *J Mater Chem* 1993;3:1289. doi:10.1039/jm9930301289.
- [138] Wang R, Fang M. Improved low-temperature reducibility in ceria zirconia nanoparticles by redox treatment. *J Mater Chem* 2012;22:1770–3. doi:10.1039/c2jm15348c.

- [139] Otsuka-Yao-Matsuo S, Omata T, Izu N, Kishimoto H. Oxygen Release Behavior of CeZrO<sub>4</sub> Powders and Appearance of New Compounds  $\kappa$  and  $t^*$ . *J Solid State Chem* 1998;138:47–54. doi:10.1006/jssc.1998.7753.
- [140] Masui T, Peng Y, Machida K, Adachi G. Reduction Behavior of CeO<sub>2</sub> - ZrO<sub>2</sub> Solid Solution Prepared from Cerium Zirconyl Oxalate 1998:4005–9.
- [141] Li P, Chen IW, Penner-Hahn JE. X-ray-absorption studies of zirconia polymorphs. II. Effect of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopant on ZrO<sub>2</sub> structure. *Phys Rev B* 1993;48:10074–81. doi:10.1103/PhysRevB.48.10074.
- [142] Atkins PW, de Paula J. *Physikalische Chemie*. 4th ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH; 2006.
- [143] Filtschew A, Hofmann K, Hess C. Ceria and Its Defect Structure: New Insights from a Combined Spectroscopic Approach. *J Phys Chem C* 2016;120:6694–703. doi:10.1021/acs.jpcc.6b00959.
- [144] Tian D, Zeng C, Wang H, Luo H, Cheng X, Xiang C, et al. Performance of cubic ZrO<sub>2</sub> doped CeO<sub>2</sub>: First-principles investigation on elastic, electronic and optical properties of Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>. *J Alloys Compd* 2016;671:208–19. doi:10.1016/j.jallcom.2016.02.075.
- [145] Till PS. Temperaturabhängigkeit des Farbeindrucks von Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>. B.Sc. Thesis, JLU Giessen, 2016.
- [146] León-Reina L, García-Maté M, Álvarez-Pinazo G, Santacruz I, Vallcorba O, De La Torre AG, et al. Accuracy in Rietveld quantitative phase analysis: A comparative study of strictly monochromatic Mo and Cu radiations. *J Appl Crystallogr* 2016;49:722–35. doi:10.1107/S1600576716003873.
- [147] Tani E, Yoshimura M, Sóniya S. Revised Phase Diagram of the System ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> Below 1400°C. *J Am Ceram Soc* 1983;66:506–10. doi:10.1111/j.1151-2916.1983.tb10591.x.
- [148] Suda A, Yamamura K, Morikawa A, Nagai Y, Sobukawa H, Ukyo Y, et al. Atmospheric pressure solvothermal synthesis of ceria–zirconia solid solutions and their large oxygen storage capacity. *J Mater Sci* 2007;43:2258–62. doi:10.1007/s10853-007-2111-y.
- [149] Farra R, García-Melchor M, Eichelbaum M, Hashagen M, Frandsen W, Allan J, et al. Promoted Ceria: A Structural, Catalytic, and Computational Study - Supporting

- Information. ACS Catal 2013;3:2256–68. doi:10.1021/cs4005002.
- [150] Boaro M, de Leitenburg C, Dolcetti G, Trovarelli A. The Dynamics of Oxygen Storage in Ceria–Zirconia Model Catalysts Measured by CO Oxidation under Stationary and Cycling Feedstream Compositions. J Catal 2000;193:338–47. doi:10.1006/jcat.2000.2887.
- [151] Madier Y, Descorme C, Le Govic AM, Duprez D. Oxygen Mobility in CeO<sub>2</sub> and CexZr(1-x)O<sub>2</sub> Compounds: Study by CO Transient Oxidation and O-18/ O-16 Isotopic Exchange. J Phys Chem B 1999;103:10999–1006. doi:10.1021/jp991270a.
- [152] Hermans S, Visart de Bocarme T, editors. Atomically-Precise Methods for Synthesis of Solid Catalysts. Cambridge: Royal Society of Chemistry; 2014. doi:10.1039/9781782628439.
- [153] Morikawa A, Suzuki T, Kanazawa T, Kikuta K, Suda A, Shinjo H. A new concept in high performance ceria-zirconia oxygen storage capacity material with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a diffusion barrier. Appl Catal B Environ 2008;78:210–21. doi:10.1016/j.apcatb.2007.09.013.
- [154] Morikawa A, Kikuta K, Suda A, Shinjo H. Enhancement of oxygen storage capacity by reductive treatment of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solution nanocomposite. Appl Catal B Environ 2009;88:542–9. doi:10.1016/j.apcatb.2008.10.019.

## 11 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Spezifische Energieverbräuche ausgewählter Grundchemikalien in Deutschland. Der spezifische Energieverbrauch von Chlor bietet ein großes Einsparpotential durch verbesserte Prozesse oder neuartige Herstellungsmethoden. Daten aus <sup>[11]</sup> .....	8
Abbildung 2.2: Zeitlicher Verlauf des Ruthenium-Preises seit 1992. Der plötzliche Anstieg ist durch die zusätzliche Nutzung des Materials in Datenspeichern zu erklären. Daten aus <sup>[32]</sup> .....	12
Abbildung 2.3: Auftragung der katalytischen Aktivität in der HCl-Oxidation als Funktion der O <sub>2</sub> -Dissoziations-Energie. Abbildung geändert nach <sup>[35]</sup> .....	13
Abbildung 2.4: CeO <sub>2</sub> -Nanofasern vor (a) und nach (b) der HCl-Oxidation. Geändert nach <sup>[43]</sup> .....	14
Abbildung 2.5: <i>Fluorit</i> -Struktur des CeO <sub>2</sub> . Die Cerionen sind von acht Sauerstoffionen kubisch koordiniert, während die Sauerstoffionen tetraedrisch von den Cerionen umgeben sind. ....	16

Abbildung 2.6: Das Phasendiagramm von CZO. Je nach Temperatur und Zusammensetzung liegt entweder eine monokline (M), tetragonale (T), kubische (C) Phase oder eine Mischung zweier Phasen vor. Geändert nach <sup>[50]</sup> .....	18
Abbildung 2.7: Strukturelle Unterschiede zwischen $\text{CaF}_2$ -Gitter (a) und der aus strukturellen Verzerrungen entstehenden tetragonalen Struktur (b) <sup>[50]</sup> . Das Zentralatom ist jeweils ein Kation (schwarz), umgeben von acht Anionen (weiß).....	19
Abbildung 2.8: Größe der Bandlücke von CZO in Abhängigkeit von der Gitterkonstanten. Diese selbst ist abhängig von der Zusammensetzung. Daten entnommen aus <sup>[60]</sup> . ....	20
Abbildung 2.9: Relaxation der Sauerstoff-Ionen in der $\kappa$ -Phase nach Entstehung einer Sauerstoff-Vakanz. Pfeile zeigen die Richtungen der relaxierenden Atome. Neu erstellt nach <sup>[52]</sup> .....	22
Abbildung 3.1: Das Röntgenspektrum, bestehend aus Bremsspektrum und dem charakteristischen Spektrum. Die charakteristischen Linien werden nach der Schale benannt, aus der das primäre Elektron extrahiert wird. Die griechischen Indizes beschreiben, aus welcher Schale das entstandene Loch aufgefüllt wird. Die niedrigste Schale wird mit dem Index $\alpha$ bezeichnet. Entnommen aus <sup>[77]</sup> .....	24
Abbildung 3.2: Aufbau eines Synchrotrons <sup>[79]</sup> , bestehend aus einer Elektronenquelle (1), einem Linearbeschleuniger (2), Booster Ring (3), Speicherring (4) und der sogenannten <i>Beamline</i> (5), in die die Strahlung gelenkt und dann im Experiment (6) genutzt wird. ....	25
Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau einer Beamline <sup>[80]</sup> . Die Strahlung (SY) tritt vom Synchrotron in die Beamline ein, wird durch eine Blende (B) gesendet, durch einen Monochromator (M) auf eine bestimmte Energie eingestellt und trifft nach einer weiteren Blende auf die Probe (P) und eine Referenz (R). Die Ionisationskammern $I_0$ , $I_1$ und $I_2$ detektieren die Intensität der Strahlung vor und nach der Probe bzw. nach der Referenz. ....	26
Abbildung 3.4: Veranschaulichung der Bragg-Gleichung. Atome sind durch schwarze Punkte dargestellt, die in Gitterebenen (graue Linien) angeordnet sind. Einfallende und reflektierte Strahlen werden durch schwarze Pfeile symbolisiert. Der Gangunterschied am betrachteten Atom bei maximaler positiver Interferenz entspricht einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge (graues Kästchen). Geändert aus <sup>[77]</sup> .....	27
Abbildung 3.5: Die <i>Ewald</i> -Kugel in zweidimensionaler Projektion <sup>[77]</sup> .....	28
Abbildung 3.6: Schematische Darstellung einer Anordnung der Beugungsreflexe durch zwei (a) und einer Vielzahl von Kristalliten (b). Abbildung aus <sup>[84]</sup> . ....	29
Abbildung 3.7: <i>Anton Paar XRK 900</i> -Reaktionskammer zur temperaturabhängigen XRD-Messung unter verschiedenen Atmosphären <sup>[88]</sup> (roter Kasten), eingebaut in das <i>Empyrean</i> Diffraktometer.....	30

Abbildung 3.8: (a) Schematische Darstellung zur Röntgenabsorption einer Probe und (b) der Verlauf des energieabhängigen Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$ als Funktion der Photonen-Energie im Bereich der Absorptionskante für ein isoliertes Atom <sup>[91]</sup> .....	32
Abbildung 3.9: Absorptionskoeffizient als Funktion der Photonen Energie im Bereich der Absorptionskante innerhalb einer Probe inklusive Einteilung in die Regionen XANES und EXAFS <sup>[91]</sup> .....	33
Abbildung 3.10: Schematischer Aufbau eines Elektronenmikroskops. Geändert nach <sup>[97]</sup> .....	35
Abbildung 3.11: Veranschaulichung der Veränderung der initialen Frequenz $\omega_i$ durch Abgabe von Energie ( <i>Stokes</i> ) und Aufnahme von Energie ( <i>Anti-Stokes</i> ) <sup>[98]</sup> .....	36
Abbildung 3.12: Anordnung Wägesystems mit Probenträger, Wägebalken und Gegengewicht innerhalb des <i>SetSys Evolution 16/18</i> <sup>[99]</sup> .....	38
Abbildung 3.13: Schematischer Aufbau der <i>Setaram SetSys Evolution 16/18</i> <sup>[99]</sup> .....	40
Abbildung 3.14: Schematischer Aufbau der Flusszelle zur Detektion des Chlorgehaltes.....	42
Abbildung 3.15: Schematischer Aufbau des Deacon-Reaktors.....	43
Abbildung 3.16: Schematischer Aufbau des CO-Reaktors. Dieser besteht aus einem Quarzrohr mit dem Katalysator, welches sich in einem kleinen Ofen befindet. Durch dieses Reaktionsrohr wird das Reaktionsgemisch geleitet.....	46
Abbildung 3.17: Aufbau-Schema des OSC-Reaktors. Mit Reaktorrohr im Ofen, nachgeschaltetem TCD und anschließender Neutralisation über die <i>Hopcalite</i> Kartusche. Zur effizienten Neutralisation steht zusätzlicher Sauerstoff über „Aux. O <sub>2</sub> “ zur Verfügung. Über ein Ventil kann der Gegendruck im Reaktor grob reguliert werden. Die „Paranoia Leitung“ dient als Schutz vor Überdruck.....	47
Abbildung 3.18: Gasflussschema für den OSC-Reaktor.....	48
Abbildung 3.19: Innerer Aufbau eines TCD <sup>[103]</sup> .....	49
Abbildung 4.1: Nasschemische Syntheseschritte zur Herstellung von CZO.....	52
Abbildung 4.2: Herstellungsprozess der $\kappa$ -Phase. Das $t\text{-Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ (links, hellgelb) wird bei 1500 °C unter reduktiver Atmosphäre für 10 Stunden reduziert. Daraus resultiert das anthrazitfarbene/schwarze $\text{pyr-Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . Durch einen weiteren Oxidationsschritt in Luft entsteht bei 600 °C das $\kappa\text{-Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$ .....	53
Abbildung 4.3: Heizrampen und Atmosphären zur Herstellung von $\text{pyr-Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (anthrazitfarbenes/schwarzes Pulver in der Mitte) und $\kappa\text{-Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$ (gelbes Pulver rechts). Startpunkt ist die $t$ -Phase (hellgelbes Pulver links).....	54
Abbildung 4.4: Grundaufbau des Elektrosplinnens, bestehend aus Kanüle, aus der die Spinnlösung gepumpt wird, und einem Kollektor. Zwischen Kanüle und Kollektor ist eine Hochspannung (1 – 30 kV) angelegt. Durch diese Spannung wird die Lösung aus dem konisch geformten Tropfen	



Spinnlösung ( <i>Taylor Cone</i> ) an der Kanüle extrahiert und in Richtung Kollektor beschleunigt. Sobald der Strahl getrocknet ist, erfährt er in der Erstarrungszone eine größere Beschleunigung und wird durch das Herumwirbeln weiter gelängt. Bild entnommen aus <sup>[108]</sup> .....	55
Abbildung 4.5: Trocknungsvorgang des Strahls <sup>[111]</sup> . Im Trocknungsprozess wandern die mit dem Strahl transportierten Ladungen an die Oberfläche des Flüssigkeitsstrahls. ....	56
Abbildung 4.6: Zusammenstellung der auf eine getrocknete Spinnlösung wirkenden Kräfte <sup>[110]</sup> . Links zu Beginn der Auslenkung und rechts das Resultat durch die zusätzliche Coulomb-Abstoßung der Oberflächenladungen untereinander. $F_R$ ist die Resultierende Kraft aus den Kräften aufwärts-nach außen ( $F_{UO}$ , engl.: <i>upwards, outwards</i> ) und abwärts-nach außen ( $F_{DO}$ , engl.: <i>downwards, outwards</i> ). ....	57
Abbildung 4.7: Aufbau der Elektrosplinkammer. Diese besteht aus Aluminiumprofilen, mit Kunststoffolie und Plexiglas®-Scheiben verschlossen, um die Luftfeuchtigkeit regulieren zu können. Die Regulierung ist über die Einleitung trockener Luft über einen transparenten Schlauch hinter dem Kollektor möglich. In der Kammer befinden sich die Spritze mit der Spinnlösung, welche von einer Spritzenpumpe bedient wird und der Kollektor. Außerhalb der Kammer befindet sich die Hochspannungsversorgung und eine Abluftabsaugung. ....	59
Abbildung 4.8: Temperaturprofil zur Transformation der Hybridfasern zu Metalloxidfasern. Dieser Prozess findet unter Luft statt. ....	59
Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der tetragonalen Kristallstruktur. Sauerstoff ist durch rote und Cer/Zirkonium durch grüne Kugeln dargestellt. ....	61
Abbildung 5.2: Röntgendiffraktogramm des $t'$ -Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub> . Referenzkarte JCPDS 00-038-1436 durch graue Balken eingefügt. ....	62
Abbildung 5.3: Raman-Spektrum des $t'$ -Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub> von 100 bis 1000 cm <sup>-1</sup> (groß) und 1800 bis 2300 cm <sup>-1</sup> (klein). ....	63
Abbildung 5.4: XANES Spektrum an der Zr-K-Kante des $t'$ -Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub> (groß) mit der ersten Ableitung als Einsatz (klein). ....	64
Abbildung 5.5: Schematische Darstellung der pyrochloren Kristallstruktur. Sauerstoff ist durch rote, die Sauerstoffvakanz durch gelbe, Ce durch blaue und Zr durch grüne Kugeln dargestellt. Anzumerken ist, dass dies nur 1/8 der Einheitszelle zeigt. ....	65
Abbildung 5.6: Röntgendiffraktogramm des <i>pyr</i> -Ce <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . ....	66
Abbildung 5.7: Raman-Spektrum des <i>pyr</i> -Ce <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> im Bereich von 100 bis 1000 cm <sup>-1</sup> (groß) und 1800 bis 2300 cm <sup>-1</sup> (klein). ....	67
Abbildung 5.8: XANES Spektrum an der Zr-K-Kante des <i>pyr</i> -Ce <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> mit der ersten Ableitung als Einsatz. ....	68

Abbildung 5.9: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von $\kappa$ -Ce <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>8</sub> . Sauerstoff ist durch rote, Cer durch blaue und Zirkonium durch grüne Kugeln dargestellt. Anzumerken ist, dass diese Abbildung nur ein Achtel der Einheitszelle zeigt. ....	69
Abbildung 5.10: Schematischer Aufbau der Kristallstruktur der <i>pyr</i> -Phase (links) mit ihren Sauerstoffvakanzten, die nur zum Zr koordiniert ( <i>Wyckoff</i> -Position 8b) sind. Diese sind in der $\kappa$ -Phase (rechts) wieder vollständig aufgefüllt. ....	70
Abbildung 5.11: Röntgendiffraktogramm des $\kappa$ -Ce <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>8</sub> . Die zusätzlichen Reflexe (verboden in der <i>pyr</i> -Phase) der $\kappa$ -Phase sind mit Sternen markiert. ....	71
Abbildung 5.12: Zr-O Abstände für beide Zr-Polyeder. Zusammengehörige (verzernte) Tetraeder sind farblich gekennzeichnet. Es sind je Tetraeder drei (heller Grün oder Blauton) ähnlich lange und ein deutlich abweichender Abstand zu verzeichnen (dunkler Grün- oder Blauton). ....	72
Abbildung 5.13: <i>Raman</i> -Spektrum des $\kappa$ -Ce <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>8</sub> im Bereich von 100 bis 1000 cm <sup>-1</sup> (groß) und 1800 bis 2300 cm <sup>-1</sup> (klein). ....	73
Abbildung 5.14: XANES-Spektrum an der Zr-K-Kante des $\kappa$ -Ce <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>8</sub> mit der ersten Ableitung im kleinen Fenster. ....	74
Abbildung 5.15: Zusammenhänge der für die $\kappa$ -Phase relevanten Kristallstrukturen inklusive der Überführungstemperaturen und –atmosphären. Geändert nach <sup>[70,97]</sup> . ....	75
Abbildung 5.16: XRD-Messungen der $\kappa$ -Phase (blau), einer bei 600 °C in H <sub>2</sub> reduzierten $\kappa$ -Phase (rot) und der <i>pyr</i> -Phase (schwarz). Durch die Reduktion wird die $\kappa$ -Phase wieder zur <i>pyr</i> -Phase transformiert. Die Verschiebung zwischen roter und schwarzer Messung ist dadurch zu begründen, dass die <i>pyr</i> -Phase, wie sie in den Messungen verwendet wurde, durch Lagerung an Luft schon Sauerstoff aufnehmen konnte. ....	76
Abbildung 6.1: Angewendete Charakterisierungsmethoden zur Untersuchung der Oxidation von der <i>pyr</i> - zur $\kappa$ -Phase. ....	79
Abbildung 6.2: Simulierte XRD der $\kappa$ - (schwarz), <i>pyr</i> - (rot) und <i>c</i> -Phase (kubisches CZO, blau) in einem ausgewählten Bereich. Die Reflexe um 29° und 33,8° sind für alle Phasen vorhanden. Weitere Reflexe sind nicht für alle Phasen vorhanden. Der Bereich ist derart vergrößert, dass dieser nur 0,4% der maximalen Intensität des höchsten Reflexes umfasst. ....	80
Abbildung 6.3: <i>In-situ</i> -Messungen zur Oxidation der <i>pyr</i> -Ce <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . Die XRD- (a) und <i>Raman</i> -Messungen (b) wurden in 30 °C-Heizschritten aufgenommen. Für die <i>quasi-in-situ</i> -XAFS-Messungen (c) sind weniger Messwerte vorhanden, da die Messungen aufwendiger sind. Daher wurden nur bestimmte Temperaturen ausgewählt. Die grau hinterlegten Bereiche markieren den Phasenübergang. XRD- und XAFS-Messungen normiert. ....	82
Abbildung 6.4: Links: <i>in-situ-Raman</i> -Spektren bei verschiedenen Temperaturen beim Hochheizen in Luftatmosphäre (durchgezogene Linien) und Herunterkühlen (gestrichelte Linien).	

Rechts: <i>ex-situ</i> -Raman-Spektren von Proben, die in Luftatmosphäre nur bis zur angezeigten Temperatur geheizt und dann abgekühlt wurden. Messungen normiert. ....	83
Abbildung 6.5: Auswertung der <i>in-situ</i> -Messungen als Funktion der Temperatur: a) Gitterkonstante während der Oxidation der <i>pyr</i> -Phase. Vier Temperaturbereiche (I, II, III, IV) mit unterschiedlichen strukturellen Veränderungen sind klar erkennbar. b) TG-Messung der Oxidation inklusive Abkühlen. c) $\text{Ce}^{3+}$ Gew.-% aus den XAFS-Auswertungen (links) und die auf die Gesamtintensität des <i>Raman</i> -Spektrums normierte Intensität der Mode bei $2140\text{ cm}^{-1}$ (rechts). ....	85
Abbildung 6.6: REM-Aufnahmen der <i>pyr</i> -Phase (a) und der $\kappa$ -Phase (b). ....	86
Abbildung 6.7: Ergebnisse der <i>in-situ</i> -Messungen des Heizens von <i>pyr</i> - $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ unter $\text{N}_2$ -Atmosphäre bis auf $400\text{ }^\circ\text{C}$ . a) Ausschnitt aus den XRD-Messungen ( $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 2}$ -Anteil per <i>PANalytical</i> Software entfernt). b) <i>Raman</i> -Spektren bei ausgewählten Temperaturen. Messungen sind normiert. ....	88
Abbildung 6.8: Vergleich der <i>in-situ</i> -Raman-Messungen des Heizens unter $\text{N}_2$ - (a) und unter Luft-Atmosphäre (b). Messungen normiert. ....	89
Abbildung 6.9: XRD-Messungen der <i>pyr</i> -Phase, präpariert bei unterschiedlichen Reduktionstemperaturen aus der $t'$ -Phase. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Messungen gestapelt. Die Referenzkarte JCPDS Nr. 16-8600 der <i>pyr</i> -Phase ist durch graue Balken eingefügt. Messungen normiert. ....	91
Abbildung 6.10: <i>Raman</i> -Spektren der <i>pyr</i> -Phase, hergestellt bei unterschiedlichen Reduktionstemperaturen. Messungen sind normiert. ....	92
Abbildung 6.11: a) XANES-Spektren mit erster Ableitung. b) $k^3$ -gewichtete EXAFS-Funktion und Fouriertransformation mit den zugehörigen imaginären Anteilen der <i>pyr</i> -Phasen bei c) $1300\text{ }^\circ\text{C}$ , d) $1400\text{ }^\circ\text{C}$ und e) $1500\text{ }^\circ\text{C}$ . (Schwarz: Messung; rot: Anpassung; durchgezogene Linie: Betrag; gepunktete Linie: Imaginärwerte. Daten nicht Phasenkorrigiert). ....	93
Abbildung 6.12: Farbeindruck eines CZO nach verschiedenen Reduktionstemperaturen. Entnommen aus <sup>[139]</sup> . ....	94
Abbildung 6.13: XRD-Messungen der <i>pyr</i> -Phase, präpariert bei unterschiedlichen Reduktionstemperaturen aus der $t'$ -Phase. Messungen gestapelt. Die Referenzkarte JCPDS Nr. 90-465 der <i>pyr</i> -Phase ist durch graue Balken eingefügt. Messungen normiert. ....	95
Abbildung 6.14: <i>Raman</i> -Spektren der $\kappa$ -Phase, hergestellt bei unterschiedlichen Reduktionstemperaturen. Messungen sind normiert. ....	96
Abbildung 6.15: a) XANES-Spektren mit erster Ableitung. b) $k^3$ -gewichtete EXAFS-Funktion und FT mit den zugehörigen imaginären Anteilen der $\kappa$ -Phasen bei c) $1300\text{ }^\circ\text{C}$ , d) $1400\text{ }^\circ\text{C}$ und e)	

1500 °C. (Schwarz: Messung; rot: Anpassung; durchgezogene Linie: Betrag; gepunktete Linie: Imaginärwerte. Daten nicht Phasenkorrigiert). .....	97
Abbildung 7.1: Komplementärfarben und zugehörige Wellenlängen.....	101
Abbildung 7.2: Farbeindruck der CZO bei Raumtemperatur: a) $\text{CeO}_2$ , b) $\text{Ce}_{0,99}\text{Zr}_{0,01}\text{O}_2$ , c) $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ , d) $t^*\text{-Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ , e) $\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$ , f) $\text{Ce}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{O}_2$ , g) $\kappa\text{-Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$ . Abbildung entnommen aus <sup>[146]</sup> . .....	103
Abbildung 7.3: Temperaturabhängigkeit der Farbe für unterschiedliche Zusammensetzungen der CZO: a) $\text{Ce}_{0,99}\text{Zr}_{0,01}\text{O}_2$ , b) $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ , c) $t\text{-Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ , d) $\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$ , e) $\text{Ce}_{0,1}\text{Zr}_{0,9}\text{O}_2$ . Abbildung entnommen aus <sup>[146]</sup> . .....	104
Abbildung 7.4: Temperaturabhängigkeit der Farbe für $\kappa\text{-Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$ <sup>[146]</sup> während des Hochheizens. ....	105
Abbildung 7.5: Abkühlen einer auf 600 °C aufgeheizten $\kappa\text{-Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$ zur Veranschaulichung, dass die Farbänderung ein reversibler Prozess ist. ....	105
<b>Abbildung 7.6: Ausschnitt der <i>in-situ</i>-XRD-Messungen: Heizen der <math>\kappa</math>-Phase unter <math>\text{N}_2</math>-Atmosphäre.....</b>	<b>106</b>
Abbildung 7.7: Temperaturabhängigkeit der Position eines Reflexes aus dem Röntgendiffraktogramm der $\kappa$ -Phase für verschiedene Atmosphären. In schwarz unter inerter Atmosphäre und in rot unter Luftatmosphäre dargestellt. Entnommen aus <sup>[146]</sup> . ....	107
Abbildung 8.1: $\text{CeO}_2$ -Langzeitmessungen der <i>Deacon</i> -Reaktion unter milden (oben) und korrosiven (unten) Bedingungen. In Rot ist die Temperatur, in Blau die STY angegeben. Daten entnommen aus <sup>[42,43]</sup> . ....	110
Abbildung 8.2: REM-Aufnahmen der $\text{CeO}_2$ -Fasern vor (a) und nach der <i>Deacon</i> -Reaktion unter milden Bedingungen (b).....	111
Abbildung 8.3: XRD-Vergleich der $\text{CeO}_2$ -Fasern vor der Reaktion (schwarz), nach milden (blau) und korrosiven (rot) Bedingungen. Die Referenzkarten nach JCPDS (Nummern hinter der jeweiligen Spezies) von $\text{CeO}_2$ , $\text{CeCl}_3$ und $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sind zur Identifikation der Reflexe eingefügt. Messungen sind normiert. Geändert nach <sup>[42]</sup> . ....	112
Abbildung 8.4: Vergleich der <i>Deacon</i> -Messungen in reaktivem und inertem Heizen und Abkühlen. Daten entnommen aus <sup>[42]</sup> . ....	112
Abbildung 8.5: XRD-Vergleich der $\text{CeO}_2$ -Fasern vor (schwarz) und nach korrosiven (rot) Bedingungen mit inertem Aufheiz- und Abkühlvorgang. Das hohe Rauschen der roten Kurve ist durch eine geringe Probenmenge zu erklären. Messungen sind normiert. ....	113
Abbildung 8.6: $\text{CeO}_2$ -Fasern nach der <i>Deacon</i> -Reaktion unter korrosiven Bedingungen. Die Reaktion wurde nach korrosivem Heizen und Abkühlen (a) und in inerter Atmosphäre (b) durchgeführt. Entnommen aus <sup>[42]</sup> . ....	114

Abbildung 8.7: $\text{Ce}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{O}_2$ -Langzeitmessungen der <i>Deacon</i> -Reaktion unter korrosiven Bedingungen. In Rot ist die Temperatur, in Blau die STY angegeben. Daten entnommen aus [37].	115
Abbildung 8.8: XRD-Messungen der $\text{Ce}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{O}_2$ -Fasern vor (schwarz) nach milden (blau) und korrosiven Bedingungen (rot). Der hohe Untergrund ist durch die geringen Probenmengen zu erklären. Daten aus [37].	116
Abbildung 8.9: REM-Aufnahmen der $\text{Ce}_{0,67}\text{Zr}_{0,33}\text{O}_2$ -Fasern vor der Reaktion (a), nach dem <i>Deacon</i> -Reaktion unter korrosiven Bedingungen (b). Entnommen aus [37].	117
Abbildung 8.10: XRD-Messungen der CZO mit unterschiedlichen Zusammensetzungen. Oben die Messungen der frischen Proben und unten nach korrosiven Bedingungen. Messungen normiert und gestapelt. Daten entnommen aus [37].	118
Abbildung 8.11: Zusammenstellung der STY (blau), spezifischen Oberfläche der Fasern ( $S_{\text{BET}}$ , schwarz) und der OSCc (rot) als Funktion des Ce-Gehaltes. Entnommen aus [37].	119
Abbildung 8.12: STYa der Faserproben in Abhängigkeit des Ce-Gehalts.	120
Abbildung 8.13: Auftragung der STY gegen die OSC (blau) und OSCc (rot). STY-Werte der <i>Deacon</i> -Reaktion unter milden Bedingungen. Trendlinien zur Verdeutlichung eingefügt. Entnommen aus [42].	121
Abbildung 8.14: TGA-Messungen der $t'$ -Phase (schwarz) und $\kappa$ -Phase (rot) unter $\text{H}_2$ -Atmosphäre. Temperatur ist in Grau eingefügt.	122
Abbildung 8.15: <i>Deacon</i> -Reaktionsmessungen der $\kappa$ - und $t'$ -Phase. Die STY ist auf die Masse und die spezifische Oberfläche (ermittelt durch Kr-Physisorptionsmessungen) der Probe normiert.	123
Abbildung 8.16: Auswertung der CO-Oxidationsmessungen. Die $t'$ -Phase wird in schwarz und die $\kappa$ -Phase in rot dargestellt. Die STY ist auf die im Reaktor vorhandene Oberfläche normiert (STYa). Die $\kappa$ -Phase ist bei höheren Temperaturen deutlich aktiver als die $t'$ -Phase.	124
Abbildung 12.1: XRD-Messungen zweier Proben, die in unterschiedlichen Atmosphären auf 1500 °C geheizt wurden. Die Messung der in reduktiver Atmosphäre geheizten Probe ist schwarz und die Messung der in oxidativer Atmosphäre geheizten Probe ist in rot dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass durch den zusätzlichen Sauerstoff mindestens eine weitere Phase (zusätzliche Reflexe) entstehen. Nur durch einen reduktiven Heizschritt kann eine phasenreine Probe erhalten werden.	152

## 12 Appendix

Auswirkung der Atmosphäre auf den 1500 °C-Heizschritt:

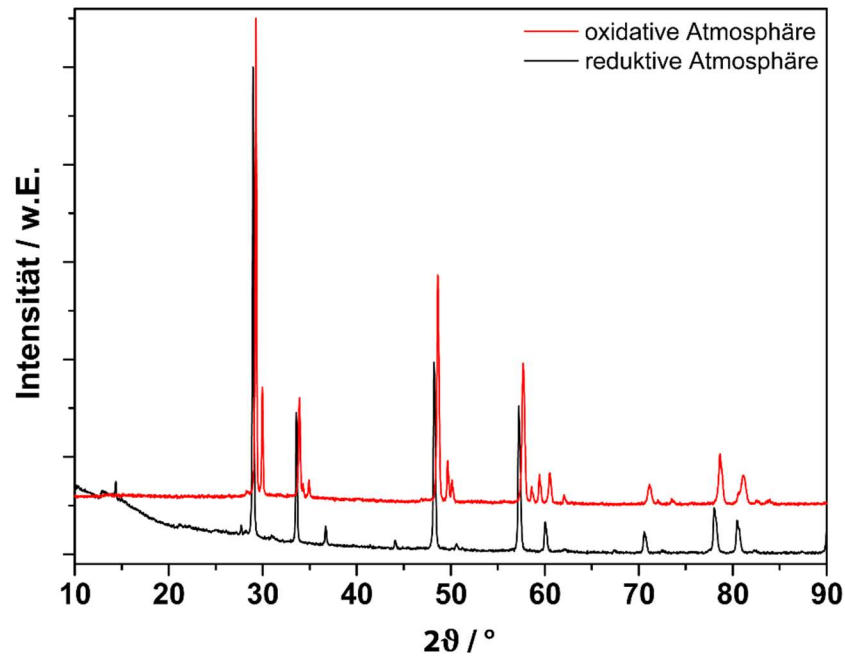


Abbildung 12.1: XRD-Messungen zweier Proben, die in unterschiedlichen Atmosphären auf 1500 °C geheizt wurden. Die Messung der in reduktiver Atmosphäre geheizten Probe ist schwarz und die Messung der in oxidativer Atmosphäre geheizten Probe ist in rot dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass durch den zusätzlichen Sauerstoff mindestens eine weitere Phase (zusätzliche Reflexe) entstehen. Nur durch einen reduktiven Heizschritt kann eine phasenreine Probe erhalten werden.